

SÉRIE A, N° 757.

N° D'ORDRE :
1833.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Édouard BAUER.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES DICÉTONES
ET ACIDES CÉTONIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

24 X 11
Soutenues le 1913, devant la Commission d'Examen.

MM. LIPMANN, *Président.*
HALLER, *Examineurs.*
BLAISE, *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1913



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552221_0046

SÉRIE A, N° 757.

N° D'ORDRE :
1533.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Édouard BAUER.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES DICÉTONES
ET ACIDES CÉTONIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21^{er} 1913, devant la Commission d'Examen.



MM. LIPMANN, *Président.*
HALLER, { *Examineurs.*
BLAISE, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1913

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur..	Mécan. analytique et Mécan. céleste
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires. {	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	Gaston BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÉNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
Professeurs.....	HAUG.....	Géologie.
	HOUSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	Émile BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	Jean PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	Cl. GUICHARD.....	Mathématiques générales.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	N.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Histologie.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	Léon BERTRAND.....	Géologie.
Professeurs adjoints...	Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	GENTIL.....	Pétrographie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A LA MÉMOIRE
DE
MES CHERS PARENTS.

A MON CHER MAITRE

M. LE PROFESSEUR A. HALLER,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de respectueux attachement
et de profonde reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

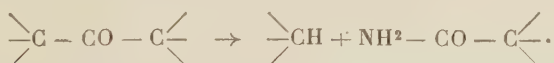
DE QUELQUES

DICÉTONES ET ACIDES CÉTONIQUES

INTRODUCTION.

L'action de l'amidure de sodium sur les cétones a fait ces derniers temps l'objet de nombreux travaux de la part de M. A. Haller et de ses élèves ⁽¹⁾.

Ce réactif réagit sur les cétones possédant le groupement de la benzophénone, de la triméthylacétophénone ou de l'hexaméthylacétone en les scindant en carbure et amide suivant le schéma



Lorsqu'il se trouve en α par rapport du groupe CO des groupes CH, CH² ou CH³, l'amidure énolese la fonction cétonique en donnant un dérivé sodé qui se prête à de multiples réactions.

Il nous a paru intéressant d'étudier l'action de l'amidure de sodium sur quelques combinaisons organiques à fonctions complexes et, dans ce but, nous nous sommes

(1) Voir historique de la question (A. HALLER et Ed. BAUER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XXVIII, 1913, p. 373).

adressé à quelques dicétones et à quelques acides cétoniques.

Parmi les représentants de cette classe de composés, nous avons choisi ceux possédant les deux fonctions dans la même chaîne linéaire et séparées par 4^{at} et 5^{at} de carbone. En outre, les dicétones et acides cétoniques étudiés possédaient en α vis à-vis du groupe CO un radical phényl.

D'après les travaux de MM. Perkin (1) et Blaise et Köhler (2) sur des molécules analogues, mais aliphatiques, ces combinaisons devaient se prêter particulièrement bien à des condensations internes, amenant la formation de chaînes cycliques.

Dans la première Partie de ce travail, nous étudierons l'action de l'amidure de sodium sur les dicétones, 1.6 et 1.7.

La seconde Partie sera consacrée à l'étude des α -benzoylcyclo-pentanone et -hexanone obtenues par cyclisation des acides cétoniques correspondants.

Qu'il me soit permis, avant d'entrer en matière, d'offrir à mon cher Maître, M. Haller, professeur à la Faculté des Sciences de Paris, l'hommage de mon respectueux attachement et ma plus vive gratitude pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de ce travail qu'il a inspiré.

Je tiens également à remercier M. Blaise, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris, pour le bienveillant intérêt qu'il n'a cessé de porter à mes recherches.

(1) *Soc.*, t. LVII, 1889, p. 241.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. V, 1909, p. 681 et t. VIII, 1911, p. 215 et 655.

PREMIÈRE PARTIE.

ÉTUDE DE QUELQUES DICÉTONES AROMATIQUES.

Nos recherches ont porté sur les dicétones 1.6 et 1.7, type dibenzoyl-1.4-butane et type dibenzoyl-1.5-pentane.

Ces cétones ont été préparées par la méthode Friedel et Craft en condensant les chlorures des acides bibasiques correspondants, avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

Nous nous sommes principalement attaché à l'étude des produits de cyclisation obtenus par l'action de l'amidure ou de l'alcoolate de sodium sur ces dicétones.

CHAPITRE I.

Action de l'amidure de sodium sur quelques dicétones-1.6 arylées.

I. — ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM SUR LA DIPHÉNYL-1-6-
HEXANEDIONE-1.6 OU 1.4-DIBENZOYLBUTANE.

Le 1.4-dibenzoylbutane a été obtenu par la condensation du chlorure d'adipyle avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium ⁽¹⁾. L'acide adipique a été transformé en chlorure au moyen de chlorure de thionyle. L'excès ⁽²⁾ de ce dernier est éliminé par distillation au bain-marie sous pression réduite. Le chlorure d'adipyle brut ainsi préparé est dissous dans du benzène anhydre, puis additionné progressivement de 2^{mol} de chlorure

⁽¹⁾ L. ETAIX, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. IX, 1896, p. 372.

⁽²⁾ E. BLAISE et A. KOEHLER, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série., t. V, 1909, p. 683.

d'aluminium pulvérisé. La réaction commence à froid, et on l'achève en chauffant quelque temps vers 70° . Le liquide est alors fortement coloré en rouge brun. On le décompose par de l'eau qui le décolore presque complètement et, après traitements convenables, on arrive à isoler : 1° un produit neutre, légèrement ambré, fondant vers 102° à 103° ; 2° un acide brun jaune qui cristallise au sein de l'eau bouillante en belles aiguilles incolores fondant à 78° . Après plusieurs cristallisations dans l'alcool méthylique, on obtient le 1.4-dibenzoylbutane en petites aiguilles parfaitement blanches, peu solubles dans l'éther, solubles dans l'alcool méthylique et l'alcool éthylique à chaud, moins solubles à froid et fondant à 106° - 107° ⁽¹⁾. L'acide fondant à 78° est de l'acide δ -benzoylvalérique que nous étudierons plus loin ⁽²⁾.

Les rendements (en partant de l'acide adipique) sont de 70 à 72 pour 100 en dicétone et 7 à 8 pour 100 en acide cétonique.

Il est à remarquer que si la réaction se fait à une température trop élevée, ou si le chlorure d'aluminium n'est pas pur, on obtient une dicétone colorée en ocre claire difficile à purifier.

Réduction du 1.4-dibenzoylbutane. — La réduction du 1.4-dibenzoylbutane, par l'alcool et le sodium, nous a conduit au diphényl-1.6-hexanediol-1.6, produit normal de la réduction de la dicétone.

10^g de dicétone ont été dissous dans 80^g d'alcool absolu, puis on a ajouté à la solution 5^g de sodium. Il se déclare une réaction vive et lorsqu'elle est calmée on chauffe encore quelque temps pour achever la dissolution

⁽¹⁾ L. Etaix (*loc. cit.*) signale ce produit comme fondant à 102° - 103° et possédant une coloration jaune.

⁽²⁾ Voir page 53.

du sodium. On ajoute alors un peu d'eau, on entraîne l'alcool par un courant de vapeur d'eau, on extrait à l'éther, on lave convenablement cette solution éthérée, puis on chasse le solvant et l'on distille le résidu brunâtre sous pression réduite. On obtient ainsi 7^g d'un produit distillant de 220° à 260° sous 13^{mm}, et il ne reste qu'un faible résidu goudronneux au fond du ballon. La fraction distillée ne tarde pas à se prendre en masse. Après purification par cristallisation dans le benzène bouillant, le diphenyl-1.6-hexanediol-1.6

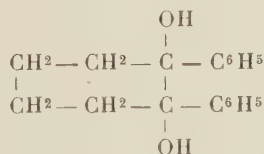


s'obtient en aiguilles blanches, très solubles dans le benzène et le toluène bouillants, moins solubles à froid dans ces solvants, très solubles dans l'éther et l'alcool et fondant à 109°-110°.

Analyse.

	I.	II.	
Substance.....	0,2269	0,2031	
CO ²	0,6676	0,5953	
H ² O.....	0,1704	0,1535	
	Trouvé pour 100.		Théorie
	~~~~~		pour
	I.	II.	C ¹⁸ H ²² O ² .
C.....	80,24	79,93	80,00
H.....	8,34	8,39	8,15

De nombreux essais, faits en vue d'obtenir la réduction du dibenzoyl-1.4-butane avec formation de pinacone interne



(réduction par l'amalgame de sodium, l'amalgame de

magnésium, le zinc et l'aluminium) nous ont conduit soit, avec de mauvais rendements, au glycol précité, soit à des produits huileux, ne paraissant pas avoir la composition d'une pinacone.

*Action de l'amidure de sodium sur le 1.4-dibenzoyl-butane.* — L'action de l'amidure de sodium sur le dibenzoyl-1.4-butane est assez complexe et nous a conduit à de nombreux produits, tous cristallisés.

Quand on fait réagir  $2^{\text{mol}}$  d'amidure de sodium finement pulvérisé sur  $1^{\text{mol}}$  de dibenzoyl-1.4-butane au sein du benzène, la solution prend à l'ébullition une coloration rouge; il se forme un abondant précipité, et il se dégage, au bout d'une heure, exactement  $1^{\text{mol}}$  d'ammoniac. On verse alors le produit de réaction dans de l'eau qui décompose l'amidure non entrée en réaction et qui décolore la solution benzénique. Celle-ci est ensuite décantée, convenablement lavée, puis le solvant est évaporé et le résidu est distillé sous pression réduite.

Après plusieurs fractionnements nous sommes arrivé à isoler :

1° Une fraction distillant de  $115^{\circ}$  à  $120^{\circ}$  sous  $13^{\text{mm}}$  et cristallisant par refroidissement en belles écailles, fondant à  $22^{\circ}$ - $23^{\circ}$ . Ce composé répond à la formule d'un carbure  $\text{C}^{11}\text{H}^{12}$ .

2° Une fraction, bouillant de  $220^{\circ}$  à  $230^{\circ}$ , qui s'est prise par refroidissement en une masse cristalline jaune, fondant peu nettement de  $60^{\circ}$ - $65^{\circ}$ . Des fractionnements répétés au sein d'un mélange d'éther et d'éther de pétrole nous ont fourni : 1° de fines aiguilles peu solubles dans ce solvant, fondant à  $135^{\circ}$  et répondant à la formule  $\text{C}^{12}\text{H}^{13}\text{ON}$ ; 2° des aiguilles un peu plus solubles, fondant à  $98^{\circ}$  et possédant la formule  $\text{C}^{13}\text{H}^{16}\text{O}$ ; 3° de gros prismes jaunes, très solubles dans le solvant, fondant à  $53^{\circ}$  et se montrant à l'analyse isomère du produit fon-

dant à 98°. C'est ce produit qui constitue la majeure partie de la deuxième fraction.

3° Une fraction distillant de 240°-260° contenant principalement de la dicétone inaltérée, à côté de petites quantités des produits composant la deuxième portion.

Enfin les eaux alcalines décantées de la solution benzénique contiennent un peu d'acide benzoïque.

En n'employant que 1^{mol} d'amidure de sodium par molécule de dicétone, on n'obtient que les deux produits isomères C¹⁸H¹⁶O fondant à 53° et à 98° mélangés de dibenzoylbutane inaltéré.

Nous aurons l'occasion de revenir dans la suite sur ces différents produits.

*Action de la soude alcoolique sur le dibenzoyl-1.4-butane.* — L'action de l'amidure de sodium sur le dibenzoyl-1.4-butane nous ayant conduit à des produits en C¹⁸H¹⁶O, lesquels ne diffèrent de la dicétone primitive C¹⁸H¹⁸O² que par perte de 1^{mol} d'eau, nous avons été tout naturellement amené à envisager la possibilité d'une cyclisation de la molécule avec élimination d'eau. Cette cyclisation serait analogue à celle du diacétyl-1.4-butane (1), et de ses homologues (2) par l'alcoolate de sodium en dérivés cyclopenténiques.

L'expérience a confirmé ces prévisions et, par l'action de l'alcoolate ou du méthylate de sodium sur le dibenzoyl-1.4-butane, nous avons obtenu les mêmes produits fondant respectivement à 53° et 98° que nous avons déjà isolés dans l'action de l'amidure de sodium sur cette dicétone.

Pour obtenir ces produits de cyclisation avec de bons rendements, il est nécessaire d'employer une solution

---

(1) PERKIN jun. et MARSHALL, *Soc.*, t. LVII, 1890, p. 241.

(2) E. BLAISE et A. KOEHLER, *Comptes rendus*, t. CXLVIII, 1909, p. 489 et 852; *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. V, 1909, p. 681 et t. VII, 1911, p. 681.

d'alcoolate de sodium assez concentrée et en large excès. En partant par exemple d'une solution de 25^g de dibenzoylbutane dans 100^g d'alcool contenant 5^g de sodium, on régénère après 2 heures d'ébullition la dicétone à peine altérée.

Les meilleurs rendements s'obtiennent en faisant bouillir 30 minutes une solution de 25^g de sodium dans 250^g-300^g d'alcool méthylique avec 25^g de dibenzoylbutane. La solution prend une teinte rougeâtre. On chasse ensuite l'alcool par un courant de vapeur d'eau, on extrait l'huile surnageante avec de l'éther, on lave cette solution éthérée, on la décante et après évaporation du solvant, on fractionne le résidu sous pression réduite. Il distille presque intégralement vers 220° sous 16^{mm}, en ne laissant qu'un faible résidu goudronneux au fond du ballon.

Quand la transformation n'est pas complète, on retrouve de la dicétone inaltérée qui distille vers 250°. Le distillat se prend par refroidissement en une masse cristalline fondant peu nettement vers 60°-65°. Le rendement en ce produit brut est de 95 pour 100. Après des cristallisations répétées au sein d'un mélange d'éther et d'éther de pétrole, on arrive à isoler deux produits, l'un cristallisant en longues aiguilles fondant à 98°, l'autre cristallisant en beaux prismes jaunes, plus solubles dans le solvant et fondant à 53°. La purification de ces cristaux est assez pénible, car les dernières solutions mères renferment une huile qui rend la cristallisation très lente.

Les eaux alcalines contiennent de très petites quantités d'un acide cristallisant par refroidissement de sa solution dans l'eau bouillante en petites aiguilles fondant à 210°. En partant de 50^g de dicétone, on obtient environ 0^g,1 de cet acide.

*Analyse du produit fondant à 98°.* — Substance = 0^g,2557; CO² = 0^g,8182; H²O = 0^g,1250.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $C^{18}H^{16}O$ .
C.....	87,25	87,09
H.....	6,51	6,45

*Analyse du produit fondant à 53°.* — Substance = 0^g,1786;  
 $CO^2$  = 0^g,5690;  $H^2O$  = 0^g,1020.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $C^{18}H^{16}O$ .
C.....	86,88	87,09
H.....	6,38	6,45

*Étude du produit  $C^{18}H^{16}O$  fondant à 98°.*

Cet isomère est soluble dans l'alcool à chaud, moins soluble à froid, soluble dans le benzène et le toluène, peu soluble dans l'éther, d'où il cristallise en belles aiguilles brillantes. A l'état pur il est parfaitement incolore. En solution chloroformique, il fixe deux atomes de brome par molécule. Cette solution perd assez rapidement de l'acide bromhydrique et il reste un dérivé bromé huileux qui, au contact de potasse alcoolique, perd son brome en se transformant en un produit brun, amorphe.

Il ne réduit qu'à l'ébullition une solution aqueuse de permanganate de potasse, mais assez rapidement la solution acétonique de cet oxydant. Il ne semble pas se combiner à la semicarbazide.

La *réfraction moléculaire* en solution toluénique est la suivante :

Constantes du toluène à 25° :

$$d_4^{25} = 0,86002; \quad n_D = 1,49074; \quad n_D = 1,49515; \\ n_B = 1,50649.$$

Densité d'une solution contenant 6,529 pour 100 de produit :

$$d_4^{25} = 0,87372.$$

	$\alpha$ .	D.	$\beta$ .	$\beta - \alpha$ .
Indice de réfraction de cette solution.....	1,49765	1,50221	1,51393	»
Réfraction spécifique du produit dissous.....	0,3164	0,3195	0,3272	»
Réfraction moléculaire.	78,48	79,24	81,14	2,66
Réfraction calculé pour $C^{18}H^{16}O_{17}^{(1)}$ .....	74,90	75,46	76,73	1,83
Différence.....	+ 3,58	+ 3,78	+ 4,41	0,83

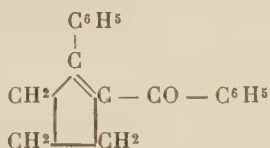
*Oxydation du produit fondant à 98°.* — L'oxydation a été faite par le permanganate de potasse en solution acétonique. A 5^g du composé, dissous dans 250^g d'acétone, nous avons ajouté par petites portions du permanganate de potasse très finement pulvérisé. Au début, l'oxydation est rapide et il faut refroidir pour que la température ne dépasse pas 40°-50°. Après avoir ajouté ainsi 7^g de  $KMnO_4$ , quantité correspondant à environ 3^{at},5 d'oxygène par molécule du produit, la décoloration devenant plus lente, l'oxydation a été arrêtée. Le bioxyde de manganèse a été alors filtré et lavé à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante. La solution acétonique, évaporée à siccité, a laissé un résidu dont nous avons pu isoler par des cristallisations dans l'éther, des petites quantités de matière première. Les solutions aqueuses réunies et concentrées jusqu'à un volume de 30^{cm}³ ont donné, par addition d'acide chlorhydrique dilué, un précipité d'acide benzoïque qui, purifié, fondait à 121°. Enfin les eaux mères, entièrement débarrassées de l'acide benzoïque par extraction à l'éther ont été évaporées à sec. Le résidu, traité à plusieurs reprises par de l'éther bouillant, nous donna une solution qui, par évaporation, laissa déposer de petits prismes, fondant à 182° et possédant tous les caractères de l'acide succinique. Le sel extrait ne contenait plus de matières organiques.

---

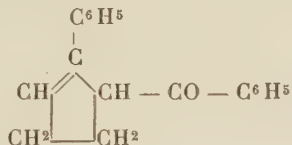
(¹) Nous avons admis pour ce calcul que la cyclisation s'est produite avec formation d'une double liaison.

L'oxydation nous a ainsi donné 2⁵ d'acide benzoïque, 0⁵,7 d'acide succinique et environ 1⁵ de matière première inaltérée. Les poids d'acides obtenus sont sensiblement dans le rapport de 2^{mol} d'acide benzoïque pour 1^{mol} d'acide succinique.

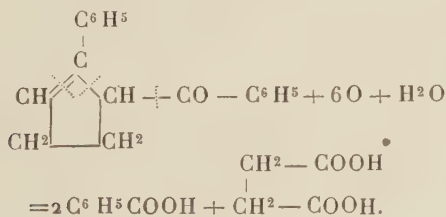
Si nous admettons une condensation analogue à celle que produit l'alcoolate de sodium sur le diacétylbutane et ses homologues, nous devrions nous trouver en présence du benzoyl-1-phényl-2-Δ₁-cyclopentène :



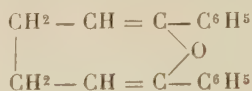
Cependant les résultats de l'oxydation permanganique ne correspondent nullement avec un corps de cette structure qui devrait s'oxyder en donnant naissance à de l'acide δ-benzoylbutyrique. En admettant une migration de la double liaison, nous voyons que seul le benzoyl-1-phényl-2-Δ₂-cyclopentène



permet d'interpréter nos résultats, car l'oxydation d'une semblable molécule doit fournir 2^{mol} d'acide benzoïque pour 1^{mol} d'acide succinique



Enfin, en admettant une énoisation des groupes cétoniques en présence de l'amidure ou de l'alcoolate de sodium avec élimination de 1^{mol} d'eau entre les deux oxyhydrils, on arriverait à la formule d'un oxyde interne



qui pourrait également expliquer nos résultats, bien que la formation d'une chaîne fermée à sept chaînons soit dans notre cas fort peu probable.

*Action de l'amidure de sodium sur le benzoyl-1-phényl-2-Δ₂-cyclopentène.* — Nous avons montré que les dialcyl-acétophénonnes de formule



réagissent sur l'amidure de sodium avec formation d'un dérivé sodé ⁽¹⁾ susceptible de réagir sur les iodures alcooliques, le benzoyl-1-phényl-2-Δ₂-cyclopentène possédant aussi ce groupement



dans sa molécule, devait également se laisser transformer en dérivé sodé sous l'action de ce réactif.

A 5^g de dérivé cyclopenténique dissous dans 50^g de benzène, on ajoute 1^g d'amidure de sodium pulvérisé et l'on chauffe le mélange à l'ébullition. L'amidure entre en solution sans qu'il se forme de précipité; il se dégage de l'ammoniac et le liquide, à peine coloré, reste limpide. Au bout de 2 heures il s'élimine la quantité d'ammoniac correspondant à  $\frac{4}{3}$  de molécule par molécule

---

⁽¹⁾ A. HALLER et Ed. BAUER, *Ann. Chim. et Phys.*, 8^e série, t. XXIX, 1913, p. 313.

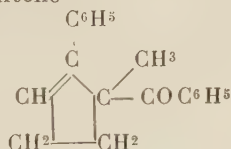
de cétone mise en œuvre. Le produit est alors versé sur de la glace et, après des traitements appropriés, on régénère 4^g,7 du dérivé cyclopentanique inaltéré.

*Benzoyl-1-méthyl-1-phényl-2-Δ₂-cyclopentène.* — 12^g de la cétone ont été sodés au sein du benzène avec 2^g d'amidure de sodium, puis, après cessation du dégagement d'ammoniac, on ajoute un excès d'iodure de méthyle (10^g). La réaction est vive et il se dépose immédiatement de l'iodure de sodium. Le produit de réaction, décomposé par l'eau, nous a ainsi donné une huile jaune, distillant de 223°-224° sous 23^{mm}.

*Analyse.* — Substance = 0^g,2046 ; CO² = 0^g,6501 ; H²O = 0^g,1323.

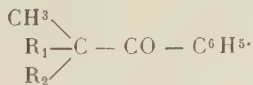
	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹³ H ¹⁸ O.
C.....	86,66	87,02
H.....	7,18	6,87

Nous avons ainsi obtenu 10^g,7 de 1-benzoyl-1-méthyl-2-phényl-Δ₂-cyclopentène



ce qui représente un rendement de 85 pour 100 de la théorie.

*Action de l'amidure de sodium sur le benzoyl-1-méthyl-1-phényl-2-Δ₂-cyclopentène.* — La méthylation que nous venons de décrire nous a conduit à une molécule possédant le groupement d'une triacylacétophénone :



Or nous avons montré ⁽¹⁾ que d'une façon générale les trialcoylacétophénones se dédoublent sous l'action de l'amidure de sodium en amide benzoïque et trialcoyl-méthane ou en benzène et amide trialcoylacétique. Il nous a paru intéressant de rechercher si le benzoyl-1-méthyl-1-phényl-2- $\Delta_2$ -cyclopentène suivait également cette règle.

Nous avons traité 10^g de cette cétone au sein du benzène bouillant, par 2^g,5 d'amidure de sodium. Il ne se dégage pas d'ammoniac en quantité appréciable. Le liquide prend une teinte brun rouge et au bout de 2 heures, il se forme un dépôt cristallin au fond du ballon. Nous avons fait bouillir encore 1 heure et nous avons décomposé le produit de réaction par de l'eau suivant les indications données pour effectuer la coupure des trialcoylacétophénones ⁽¹⁾. Les premières gouttes d'eau produisent une prise en masse de la solution benzénique; après avoir ajouté un excès d'eau, nous avons essoré sur toile le précipité que le mélange hydro-benzénique tient en suspension. La solution benzénique décantée laisse déposer par évaporation des cristaux qui, après purification, fondent à 127° et sont identiques à de l'amide benzoïque. La solution mère, débarrassée de ces cristaux, donne par évaporation une huile qui, distillée sous pression réduite, nous a fourni un liquide incolore, bouillant de 116° à 117° sous 20^{mm}, à côté de fractions bouillant à une température plus élevée et renfermant encore de l'amide benzoïque. Enfin la solution alcaline renferme de l'acide benzoïque.

*Le produit cristallisé, séparé de la solution benzénique, se présente sous la forme de petites aiguilles légèrement jaunes, fondant vers 160° et renfermant encore un peu*

---

⁽¹⁾ A. HALLER et Ed. BAUER, *Comptes rendus*, t. CXLVIII, 1909, p. 127 et t. CXLIX, 1909, p. 5.

de benzamide. Après plusieurs cristallisations dans le benzène, dans lequel il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, nous l'avons obtenu presque blanc et fondant à 164°-166°. Soumis à l'analyse, ce composé nous a donné des nombres se rapprochant beaucoup de la formule  $C^{13}H^{15}ON$  qui est celle de l'amide de l'acide phényl-2-méthyl-1- $\Delta_2$ -cyclopentène-carbonique-1 (formule I).

Les trois échantillons analysés provenaient de trois fractionnements différents.

*Analyses.*

	I.	II.	III.
Substance.....	0,1640	0,2020	0,1520
CO ² .....	0,4705	0,5782	0,4377
H ² O.....	0,0982	0,1160	0,0956

Trouvé pour 100.

	I.	II.	III.
C.....	78,24	78,1	77,9
H.....	6,7	6,4	7,0

Dosage d'azote : 0^g,1494 ont donné 9^{cm}³ d'azote à 19° sous 756^{mm}.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $C^{13}H^{15}ON$ .
C.....	78,1	77,6
H.....	6,7	7,4
N.....	7,02	7,0

Le produit contient donc une impureté plus riche en carbone et en hydrogène que nous n'avons pu séparer par cristallisation, vu le peu de matière que nous possédions.

Le liquide distillant de 116° à 117° sous 20^{mm} est un carbure en  $C^{12}H^{14}$

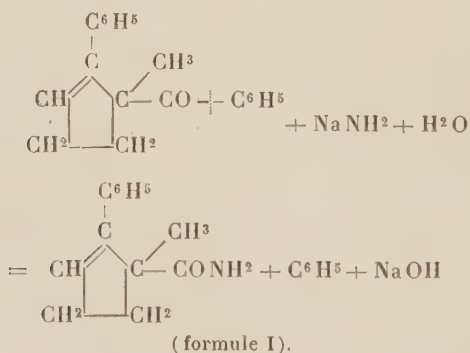
*Analyse.* — Substance = 0^g,2000; CO² = 0^g,6652; H²O = 0^g,1604.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹² H ¹⁴ .
C.....	90,71	91,08
H.....	8,91	8,92

C'est un liquide très mobile et très volatil, à forte odeur de carbure, décolorant instantanément l'eau de brome et réduisant à froid la solution aqueuse de permanganate de potasse. Sa préparation et ses propriétés lui assignent, comme on le verra plus loin, la constitution du méthyl-1-phényl-2- $\Delta_2$ -cyclopentène (formule II).

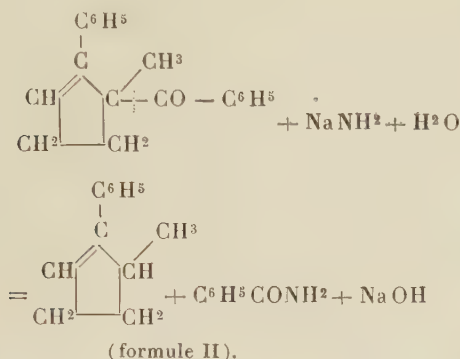
Dans la réaction de l'amidure de sodium sur le benzoyl-phénylméthylcyclopentène, nous avons ainsi isolé 1^g,8 d'amide phénylméthylcyclopentène carbonique, 3^g,5 de méthylphénylcyclopentène, environ 1^g,2 d'acide benzoïque et des petites quantités d'amide benzoïque.

Ces résultats nous montrent nettement que le benzoyl-1-méthyl-1-phényl-2- $\Delta_2$ -cyclopentène se comporte vraiment comme une trialcylacétophénone. Sous l'action de l'amidure de sodium, il se scinde partiellement en amide de l'acide phényl-2-méthyl-1- $\Delta_2$ -cyclopentène carbonique-1.- et en benzène suivant l'équation



et partiellement en amide benzoïque et méthyl-1-phényl-2-

$\Delta_2$ -cyclopentène .



*Étude du produit  $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}$  fondant à  $53^\circ$ .*

L'isomère  $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}$  fondant à  $53^\circ$ , que nous avons obtenu dans l'action de l'amidure de sodium ou de l'alcoolate de sodium sur le dibenzoyl-1.4-butane, se présente sous la forme de gros prismes jaunes, très solubles dans tous les solvants organiques, sauf dans l'éther de pétrole. Il ne décolore pas une solution chloroformique de brome, mais réduit assez rapidement une solution aqueuse tiède de permanganate de potasse. Traité par du chlorhydrate de semicarbazide et de l'acétate de soude en solution alcoolique, il donne une résine que nous n'avons pu faire cristalliser. Les alcalis et les acides sont sans action sur lui.

Sa *réfraction moléculaire* au sein du toluène ⁽¹⁾ est la suivante :

I. Densité d'une solution contenant 5,980 pour 100 de produit

$$d_4^{25,2} = 0,87196.$$

(1) Voir, pour les constantes du toluène, p. 9.

	$\alpha$ .	D.	$\beta$ .	$\beta - \alpha$ .
Indice de réfraction de cette solution à 25°, 2 .....	1,49689	1,50156	1,51317	»
Réfraction spécifique du produit dissous.....	0,3184	0,3229	0,3301	»
Réfraction moléculaire du produit dissous.....	78,97	80,09	81,87	2,90

II. Densité d'une solution contenant 3,721 pour 100 de produit

$$d_{15}^{25} = 0,86751.$$

	$\alpha$ .	D.	$\beta$ .	$\beta - \alpha$ .
Indice de réfraction de cette solution à 25°.....	1,49473	1,49937	1,51089	»
Réfraction spécifique du corps dissous.....	0,3206	0,3260	0,3333	»
Réfraction moléculaire du corps dissous .....	79,52	80,85	82,65	3,13
Moyenne avec expérience I.	79,25	80,47	82,26	3,01
Réfraction calculée pour $C^{18}H^{16}O^{\eta} \equiv 7$ (1) .....	74,90	75,46	76,73	1,83
Différence.....	+ 4,35	+ 5,01	+ 5,53	+ 1,14

Si nous comparons cette réfraction avec celle de son isomère le benzoyl-1-phényl-2- $\Delta_2$ -cyclopentène (2), nous remarquons une exaltation encore un peu plus forte de la réfraction moléculaire par rapport à la formule  $C^{18}H^{16}O^{\eta} \equiv 7$ .

*Oxydation du produit fondant à 53°.* — Cette oxydation a été faite en milieu aqueux avec une solution à 5 pour 100 de permanganate de potasse.

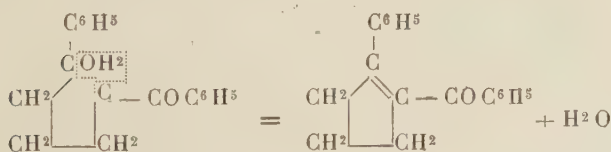
5^g du produit finement pulvérisé ont été mis en suspension dans 50^g d'eau, puis nous avons ajouté 130^{cm}³

(1) Nous avons admis pour ce calcul que la cyclisation s'est produite avec formation d'une double liaison.

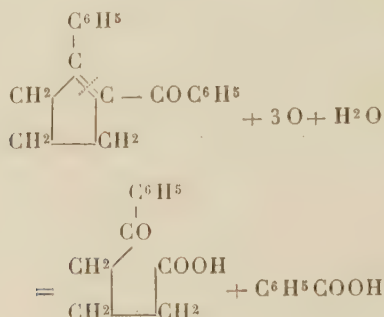
(2) Voir page 10.

d'une solution de permanganate à 5 pour 100. Il ne se produit pas de réaction à froid. En chauffant vers  $50^{\circ}$ , point de fusion du produit, l'oxydation commence lentement avec dépôt de bioxyde de manganèse. Nous avons maintenu cette température quelques heures en agitant vivement le mélange. L'oxydation terminée, nous avons essoré le bioxyde de manganèse que nous avons bien lavé à l'eau bouillante et les solutions aqueuses après extraction à l'éther furent concentrées jusqu'à un volume de  $30\text{ cm}^3$ , puis acidifiées par de l'acide chlorhydrique. Le produit acide, qui se précipite dans ces conditions, fut purifié par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, et dans l'eau bouillante d'où il se dépose, par refroidissement de la solution, en petites aiguilles fondant à  $126^{\circ}$  et que nous avons identifiées avec de l'acide  $\gamma$ -benzoylbutyrique. A côté de cet acide, nous avons trouvé dans les eaux mères de petites quantités d'acide benzoïque. L'éther d'extraction de la solution aqueuse nous a donné, par évaporation, de la matière première régénérée. Nous avons ainsi isolé  $0^{\text{g}},5$  d'acide benzoïque;  $0^{\text{g}},8$  d'acide benzoylbutyrique et  $2^{\text{g}},5$  du produit fondant à  $53^{\circ}$  inaltéré. Les poids d'acide benzoïque et d'acide  $\gamma$ -benzoylbutyrique sont environ dans leur rapport moléculaire

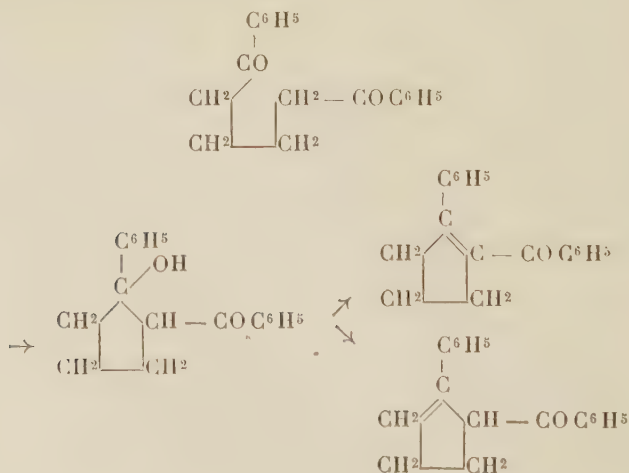
Ces résultats établissent sans ambiguïté la formule de constitution du produit fondant à  $53^{\circ}$  qui est du benzoyl-1-phényl-2- $\Delta_1$ -cyclopentène formé par cyclisation du dibenzoyl-1.4-butane. Cette condensation est analogue à la cyclisation du diacétyl-1.4-butane et de ses homologues



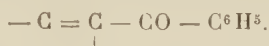
d'oxydation est alors traduite par l'équation.



D'après les résultats que nous venons d'exposer, nous pouvons conclure que le dibenzoyl-1.4-butane se cyclise en donnant deux produits ne différant que par la position de leur double liaison. On peut admettre que, sous l'influence des alcalis, il se forme d'abord, intermédiairement, par aldolisation du benzoyl-1-phényl-2-oxy-2-cyclopentane, alcool tertiaire qui se déshydrate en formant en  $\Delta_1$  ou en  $\Delta_2$  une double liaison, suivant le schéma



*Action de l'amidure de sodium sur le benzoyl-1-phényl-2- $\Delta_1$ -cyclopentène.* — Le benzoyl-1-phényl-2- $\Delta_1$ -cyclopentène dont nous venons de fixer la constitution, présente quelque analogie avec la benzophénone; nous trouvons en effet, dans ces deux molécules, le même groupement



Il nous a paru intéressant de rechercher si ce composé se comporte vis à vis de l'amidure de sodium comme le benzophénone qui, ainsi que nous l'avons montré ⁽¹⁾, se dédouble, sous l'action de cet agent, en benzamide et benzène.

En faisant bouillir une solution benzénique de benzoyl-1-phényl-2- $\Delta_1$ -cyclopentène avec  $1^{\text{mol}},5$  d'amidure de sodium finement pulvérisé, on ne remarque pas de dégagement d'ammoniac. Le liquide prend rapidement une coloration rouge et laisse déposer un précipité rouge brique pulvérulent. En décomposant, au bout de 2 à 3 heures, le produit de réaction par de l'eau, il se décolore et le précipité se redissout. Les eaux alcalines, renferment du benzoate de soude. La solution benzénique décantée laisse déposer des petites aiguilles incolores fondant peu nettement de  $105^\circ$  à  $115^\circ$ . En éliminant la majeure partie du benzène au bain-marie et en additionnant le résidu d'éther de pétrole, on obtient une nouvelle précipitation de ces cristaux.

Par une série de cristallisations dans l'éther bouillant, on arrive péniblement à dédoubler le mélange en un composé fondant à  $135^\circ$ , peu soluble dans l'éther et en amide benzoïque fondant à  $127^\circ$ - $128^\circ$  un peu plus soluble dans ce solvant. On peut obtenir une séparation plus rapide et plus complète de ces deux produits en traitant leur

---

(1) A. HALLER et Ed. BAUER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XVI, 1909, p. 145.

mélange pendant quelques minutes par de la potasse alcoolique (à 5 pour 100) bouillante. Dans ces conditions, le produit fondant à  $135^{\circ}$  reste inaltéré et l'amide benzoïque est saponifiée:

La solution éthérobenzénique, séparée de ces deux produits cristallisés, a été ensuite distillée sous pression réduite. On obtient ainsi, avec un faible résidu, un liquide distillant très régulièrement de  $120^{\circ}$  à  $121^{\circ}$  sous  $20^{\text{mm}}$  et se prenant par refroidissement en une masse cristalline fondant à  $23^{\circ}$ .

Les rendements en ces différents produits sont très variables et tantôt c'est l'un ou l'autre qui prédomine sans que nous ayons pu en trouver la cause. Ainsi, en partant de 15^g de benzoylphénylcyclopentène et de 3^g d'amidure de sodium, nous avons obtenu 4^g du produit fondant à  $23^{\circ}$ , 2^g,5 d'acide benzoïque, 1^g d'amide benzoïque et 5^g du composé fondant à  $135^{\circ}$ . Dans une autre opération, par contre, nous avons obtenu presque uniquement de l'amide et de l'acide benzoïque, du produit fondant à  $23^{\circ}$  et, seulement des traces du corps fondant à  $135^{\circ}$ .

*Analyse du produit fondant à  $23^{\circ}$ .* — Substance = 0^g,1801  
CO² = 0^g,6045; H²O = 0^g,1395.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹¹ H ¹² .
C.....	91,54	91,67
H.....	8,61	8,33

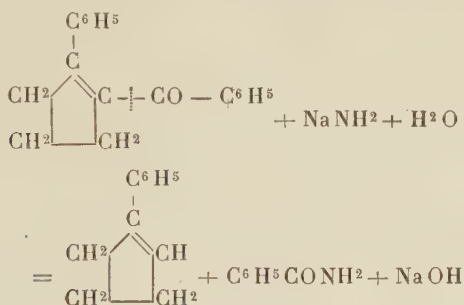
*Analyse du produit fondant à  $135^{\circ}$ :*

I. Substance, 0^g,1600; CO², 0^g,4502; H²O, 0^g,1010.

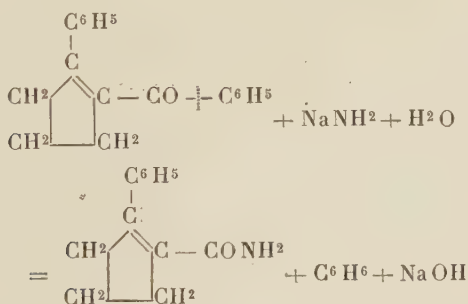
II. 0^g,1651 de substance ont donné 10^{cm}³,7 d'azote à  $18^{\circ}$  sous 757^{mm}.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $C^{12}H^{13}ON$ .
C.....	76,75	77,00
H.....	7,01	6,94
N.....	7,58	7,49

Ces résultats nous permettent de conclure que le *benzoyl-1-phényl-2-Δ₁-cyclopentène* s'est dédoublé, sous l'action de l'amidure de sodium, d'une façon analogue au dédoublement de la benzophénone en donnant d'une part de l'*amide benzoïque* et du *phényl-Δ₁-cyclopentène* (carbure  $C^{11}H^{12}$  fondant à 23°) suivant l'équation



et d'autre part du benzène et de l'*amidophényl-2-Δ₁-cyclopenténecarbonique-1* (composé  $C^{12}H^{13}ON$  fondant à 135°) suivant l'équation



Faisons remarquer encore que les deux produits fon-

dant à 23° et à 135° que nous avons isolés dans l'action de l'amidure de sodium sur le dibenzoyl-1.4-butane ⁽¹⁾ sont identiques à ceux que nous venons de décrire. Leur présence dans cette réaction, ainsi que celle de l'amide benzoïque s'explique par la formation intermédiaire de benzoyl-1-phény-2- $\Delta_1$ -cyclopentène qui se dédouble en carbone et amide sous l'action de l'amidure employé en excès.

### *Étude du phényl- $\Delta_1$ -cyclopentène.*

Le phényl- $\Delta_1$ -cyclopentène est un produit très volatil, à forte odeur de carbure aromatique et doué d'une facilité de cristallisation remarquable. Il fond à 23°, distille à 109° sous 14^{mm} et à 230° à la pression atmosphérique. Il décolore l'eau de brome instantanément et réduit rapidement et à froid une solution aqueuse le permanganate de potasse.

Ses *constantes physiques* à 25° sont les suivantes :

$$d_4^{25} = 0,9862.$$

	$\alpha$ .	D.	$\beta$ .	$\beta - \alpha$ .
Indice de réfraction.....	1,56723	1,57340	1,59017	»
Réfraction spécifique...	0,3314	0,3343	0,3423	»
Réfraction moléculaire..	47,71	48,14	49,29	1,58
Réfraction calculée pour				
C ¹¹ H ¹² F ⁴ .....	46,39	46,73	47,49	1,10
Différence.....	+1,32	+1,41	+1,80	+0,48

Ces résultats nous montrent une exaltation très sensible, aussi bien dans la réfraction, que dans la dispersion moléculaire. Elle est due au voisinage de la double liaison cyclopenténique et des liaisons benzéniques qui se trouvent en position conjuguée.

---

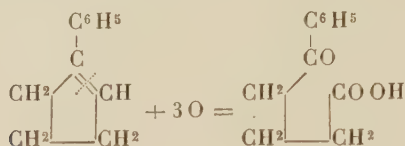
(¹) Voir page 6.

*Picrate.* — Lorsque l'on chauffe le phényl- $\Delta_1$ -cyclopentène en solution alcoolique avec la quantité moléculaire d'acide picrique, on obtient par refroidissement de belles aiguilles orangées, qui projetées sur le bain de mercure, présentent un point de fusion immédiat de  $64^{\circ},5$ . Ce picrate cristallise facilement dans les solvants hydratés, tels que l'éther humide ou l'alcool, mais se dissocie instantanément dans les solvants anhydres, tels que l'éther de pétrole, l'éther anhydre ou le benzène. Nous nous sommes servi de cette dernière propriété pour en faire l'analyse. Le picrate finement pulvérisé est chauffé quelques instants avec de l'éther de pétrole; on décante le solvant de l'acide picrique solide, puis on abandonne à une douce chaleur la solution éthérée et l'acide picrique. Dans ces conditions le carbure s'évapore et il ne resté que l'acide picrique primitivement combiné au phénylcyclopentène.

$1^{\text{e}}$ , 003 de picrate ont donné  $0^{\text{e}}$ , 6043 d'acide picrique; d'où l'on calcule que le picrate contient 60,7 pour 100 d'acide picrique. La combinaison moléculaire  $\text{C}^{14}\text{H}^{12}$ ,  $\text{C}^6\text{H}^3\text{O}^7\text{N}^3$  contient 61,4 pour 100 de cet acide.

*Oxydation du phényl- $\Delta_1$ -cyclopentène.* — L'oxydation a été réalisée au moyen du permanganate de potasse en solution aqueuse à 5 pour 100. La réaction est vive et, au début, il faut refroidir pour maintenir une température de  $50^{\circ}$ . L'oxydation terminée, on essore le bixoyde de manganèse formé, on le lave à l'eau bouillante et l'on concentre au bain-marie les solutions aqueuses réunies. L'acide chlorhydrique précipite dans cette solution des petites aiguilles d'acide  $\gamma$ -benzoylbutyrique qui, après cristallisation dans l'eau bouillante, fondant à  $126^{\circ}$ . En partant de  $1^{\text{e}}$  de carbure qu'on a oxydé avec  $40^{\text{cm}^3}$  de  $\text{KMnO}_4$  à 5 pour 100 on a obtenu  $0^{\text{e}}$ , 8 d'acide  $\gamma$ -benzoylbutyrique. L'acide chromique en solution acétique conduit exactement au même résultat.

Cette oxydation confirme la formule de constitution que nous avons admise :



*Réduction du 1-phényl- $\Delta_1$ -cyclopentène.* — Traité en solution dans l'alcool absolu par du sodium en excès, le phényl- $\Delta_1$ -cyclopentène se réduit quantitativement en phénylcyclopentane bouillant à 214°-215°, déjà obtenu par MM. Borsche et Menz ⁽¹⁾ par réduction du phényl-1-bromo-3-cyclopentane.

*Analyse.* — Substance = 0^g,1640; CO² = 0^g,5433; H²O = 0^g,1420.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹¹ H ¹⁴ .
C .....	90,35	90,41
H .....	9,62	9,59

C'est un liquide incolore, très mobile, ne réduisant pas le permanganate de potasse et ne décolorant pas l'eau de brome.

Les *constantes physiques* ⁽²⁾ à 25° sont les suivantes :

$$d_4^{25} = 0,94319.$$

	$\alpha$ .	D.	$\beta$ .	$\gamma - \alpha$ .
Indice de réfraction.....	1,52461	1,52867	1,53940	»
Réfraction spécifique....	0,3247	0,3268	0,3323	»
Réfraction moléculaire..	47,41	47,72	48,52	1,11
Réfraction calculée pour				
C ¹¹ H ¹⁴ F ³ .....	46,89	47,20	47,90	1,01
Différence.....	+0,52	+0,52	+0,62	+0,10

⁽¹⁾ Ber. d. deut. Chem. Ges., t. XLI, 1908, p. 190.

⁽²⁾ MM. BORSCHÉ ET MENZ (*loc. cit.*) indiquent :  $d_{27} = 0,958$ ;  $n_D = 1,5320$ .

La réfraction moléculaire du phénylcyclopentane présente donc une légère exaltation, mais la dispersion est sensiblement normale. En comparant ces constantes avec celles du phényl- $\Delta_1$ -cyclopentène, on remarque nettement l'influence exaltante de la double liaison sur la réfraction.

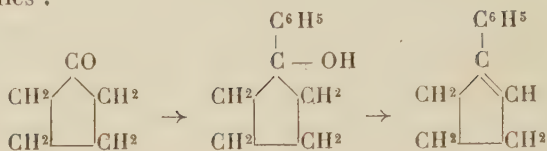
*Synthèse du phényl- $\Delta_1$ -cyclopentène.* — Nous avons effectué cette synthèse en condensant le bromure de phénylmagnésium avec la cyclopentanone et en déshydratant l'alcool tertiaire ainsi obtenu. L'action du bromure de phénylmagnésium sur la cyclopentanone, dissoute dans de l'éther anhydre, est très vive et le dérivé magnésien se précipite en un magma cristallisé au fond du ballon. Après décomposition du produit de réaction par de l'eau et traitements appropriés, on obtient un liquide, distillant de 120° à 160° sous 20^{mm} avec arrêt marqué vers 125°. Le distillat est trouble et tient de l'eau en suspension. Il est constitué par un mélange de carbure et d'alcool tertiaire se déshydratant partiellement par la distillation.

Afin de déshydrater intégralement le phényl-1-cyclopentanol-1 contenu dans la fraction 120°-160°, nous avons traité ce mélange par de l'acide formique concentré en excès. Il y a d'abord dissolution, puis au bout de quelques instants formation d'un trouble et précipitation d'une huile insoluble dans l'acide. Après un traitement approprié, nous avons ainsi obtenu un liquide mobile, bouillant de 118° à 119° sous 20^{mm} et se prenant par refroidissement en une masse cristalline fondant à 23°. Ce produit s'est montré identique au phényl- $\Delta_1$ -cyclopentène obtenu par scission du benzoyl-1-phényl-2- $\Delta_1$ -cyclopentène.

En partant de 20^g de cyclopentanone, nous avons obtenu 26^g de carbure, soit un rendement de 92 pour 100.

Les phases de cette synthèse sont représentées par les

formules :



*Amide de l'acide phényl-1-Δ₁-cyclopentène-carbonique-2.*

Cette amide cristallise, au sein de l'éther, en belles aiguilles fondant à 135°-136°, insolubles dans l'éther de pétrole, peu solubles à froid dans l'éther, le benzène et l'alcool, plus solubles à chaud dans ces solvants. Dissoute à l'ébullition dans de l'eau ammoniacale, elle se précipite par refroidissement en paillettes nacrées, ressemblant à de l'amide benzoïque. Elle réduit rapidement une solution alcaline de permanganate de potasse et décolore la solution chloroformique de brome.

*Saponification.* — La saponification de cette amide est très pénible. Une solution de potasse alcoolique à 10 pour 100 ne provoque qu'un dégagement insignifiant d'ammoniac et, après 6 jours d'ébullition, la saponification est loin d'être complète. On obtient de meilleurs résultats en employant une solution hydro-alcoolique de potasse à 40 pour 100. Dans ces conditions, l'ammoniac se dégage assez rapidement, et la saponification est complète après environ 30 heures d'ébullition. On élimine alors l'alcool en l'entraînant par un courant de vapeur d'eau, on acidifie les eaux alcalines et l'on extrait avec de l'éther le magma cristallin jaune clair ainsi précipité. Après décoloration au noir animal, la solution éthérée est agitée avec du bicarbonate de soude et les eaux bicarbonatées, additionnées d'acide chlorhydrique, laissent déposer un mélange d'acides, fondant peu nettement vers 100°-110°.

Après de nombreuses cristallisations dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, on arrive à scinder ce mélange en deux acides, l'un cristallisant en gros prismes fondant à  $125^{\circ}$ , l'autre cristallisant en tables parallélépipédiques, fondant à  $157^{\circ}$ . Cette séparation se fait le plus rapidement à la pince. Ces deux acides sont isomères et répondent à la formule  $C^{12}H^{22}O^2$ .

*Micro-analyse* ⁽¹⁾ *de l'acide fondant à  $157^{\circ}$ .*

	I.	II.
	mg	mg
Substance.....	3,528	3,711
CO ² .....	9,932	10,465
H ² O.....	2,035	2,005
	Trouvé pour 100.	
	I.	II.
C.....	76,78	76,91
H.....	6,45	6,05

*Analyse de l'acide fondant à  $125^{\circ}$ .* — Substance = 0^g,2010;  
CO² = 0^g,5651; H²O = 0^g,1159.

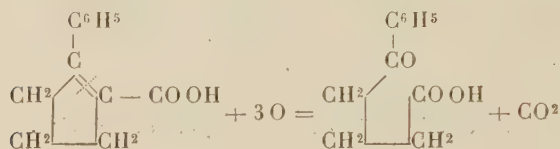
	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹² H ¹² O ² .
C.....	76,67	76,59
H.....	6,41	6,38

Les deux isomères sont peu solubles dans l'eau bouillante, décolorent une solution chloroformique de brome et réduisent à froid une solution alcaline de permanganate de potasse.

*Oxydation.* — 0^g,4 de l'acide fondant à  $157^{\circ}$  ont été oxydés avec 15^{cm³} d'une solution aqueuse et alcaline de permanganate de potasse à 5 pour 100. Il y a échauffement spontané de la solution et décoloration rapide du permanganate. Après un traitement approprié, nous avons réussi à isoler, à côté d'un peu de matière première intacte, de petites quantités d'acide benzoïque et 0^g,15

(1) D'après la méthode de M. Pregl.

d'acide  $\gamma$ -benzoylbutyrique fondant à  $126^{\circ}$ . L'acide fondant à  $157^{\circ}$  a donc la constitution de l'acide phényl-1- $\Delta_1$ -cyclopentènegcarbonique-2 et l'oxydation peut se traduire par l'équation



L'acide benzoïque provient d'une oxydation plus avancée de l'acide  $\gamma$ -benzoylbutyrique.

L'oxydation de l'acide  $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^2$  fondant à  $125^{\circ}$  ne nous a pas conduit à des résultats bien nets. Elle a été faite dans les mêmes conditions que celle de son isomère et nous n'avons réussi à isoler que de l'acide benzoïque. Le peu de matière que nous avons pu consacrer à cette opération (0^g,5) ne nous ont pas permis de rechercher les acides solubles dans l'eau.

*Amides des acides  $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^2$ .* — Les deux acides isomères  $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^2$  ont été transformés en amides par l'action du chlorure de thionyle et de l'ammoniac. 0^g,15 de l'acide fondant à  $157^{\circ}$  ont été additionnés d'un large excès de chlorure de thionyle, puis chauffés avec précaution au bain-marie. Il se produit un dégagement anhydride sulfureux et l'acide se transforme en chlorure. Si l'on chauffe trop longtemps, ou en ne prenant que la quantité théorique de chlorure de thionyle, le chlorure d'acide se décompose. Le chlorure formé, on distille l'excès de chlorure de thionyle sous pression réduite, en chauffant la solution vers  $30^{\circ}$ , puis on dissout le résidu dans l'éther et l'on fait passer dans cette solution un courant d'ammoniac. Il y a échauffement de la solution et précipitation de chlorhydrate d'ammoniac. En traitant par de l'eau, on obtient, après évaporation de l'éther, des aiguilles

incolors, parfaitement homogènes et fondant à 135-136°. Ce produit est identique à l'amide phényl-1- $\Delta_1$ -cyclopentène carbonique-2 qui avait donné naissance, par hydratation, à l'acide fondant à 157°.

Nous avons répété la même opération sur l'acide  $C^{12}H^{12}O^2$  fondant à 125°. Nous sommes partis de 0^g,1 d'acide et avons opéré exactement dans les mêmes conditions que pour son isomère. Ici également il faut avoir soin, sous peine de décomposition, de ne chauffer le chlorure qu'avec précaution. Nous sommes ainsi arrivé à une amide fondant à 178°-179°, insoluble dans l'éther et l'éther de pétrole, peu soluble dans l'alcool et le benzène et cristallisant en petites aiguilles par refroidissement de sa solution dans l'eau ammoniacale bouillante.

*Micro-analyses* (1).

I. Substance = 2^{mg}, 214; azote = 0^{cm}3, 153 à 18° sous 706^{mm}.

Trouvé.

N pour 100..... 7,53

II. Substance = 2^{mg}, 472; azote = 0^{cm}3, 170 à 16° sous 702^{mm}.

Trouvé	Théorie
pour 100.	pour $C^{12}H^{13}ON$ .

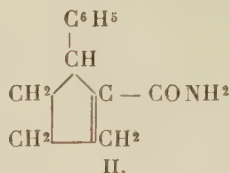
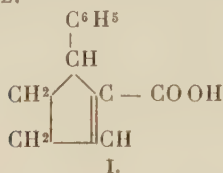
N.....	7,50	7,49
--------	------	------

L'acide fondant à 125° et son amide fondant à 178°-179° sont donc des isomères de l'acide et de l'amide phényl-1- $\Delta_1$ -cyclopentène carbonique-2 et ne diffèrent de ces derniers que par la position de la double liaison. Les données expérimentales que nous possédons ne nous permettent pas de fixer d'une façon certaine la position de cette liaison, mais nous pouvons admettre qu'elle occupe fort probablement la position  $\Delta_2$ . L'acide et l'amide auraient alors la constitution de l'acide (formule I)

---

(1) D'après la méthode de M. Pregl.

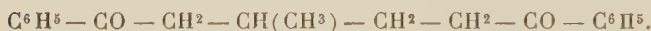
et de l'amide (formule II) phényl- $\Delta_2$ -cyclopentène carbo-  
nique-2.



II. — ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM SUR LA DIPHÉNYL-1.6-  
MÉTHYL-3-HEXANEDIONE-1.6 OÙ DIBENZOYL-1.4-MÉTHYL-3-BUTANE.

Un autre exemple de cyclisation de dicétones 1.4 sous l'influence des alcalis nous a été fourni par l'action de l'amidure de sodium sur le dibenzoyl-1.4-méthyl-3-butane.

*Préparation de la dicétone.*



40^g d'acide  $\beta$ -méthyladipique sont additionnés de 30^g de chlorure de thionyle et ce mélange est chauffé 2 heures au bain-marie vers 60°. On élimine l'excès de chlorure de thionyle sous pression réduite et l'on distille l'huile restante sous pression très réduite. Si l'on a employé dans cette réaction un chlorure de thionyle pur et si l'on distille sous une pression inférieure à 11^{mm}, le chlorure bout sans décomposition vers 126° sous 10^{mm}.

On obtient ainsi, avec de bons rendements, un liquide incolore, très mobile, à odeur piquante. Si la pression est supérieure à 11^{mm} la décomposition s'amorce et le chlorure se décompose en majeure partie.

*Analyse du chlorure de l'acide  $\beta$ -méthyladipique.* — Substance = 0^g,2521; AgCl = 0^g,3640.

	Trouvé	Théorie
	pour 100.	pour C ⁷ H ¹⁰ O ² Cl ² .
Cl. ....	35,82	36,04

La condensation du chlorure de l'acide  $\beta$ -méthyladipique avec le benzène a été effectuée dans les mêmes conditions que celle du chlorure d'adipyle, déjà décrite (1).

On obtient ainsi la dicétone cherchée en même temps qu'une huile très colorée, soluble dans le carbonate de soude et qui n'a pas cristallisé. Elle constitue sans aucun doute un mélange d'acides  $\delta$ -benzoylvalérique  $\beta$  et  $\gamma$  méthylés.

Le dibenzoyl-1.4-méthyl-3-butane se présente sous la forme de belles aiguilles, solubles dans l'éther, l'alcool et le benzène, insolubles dans l'éther de pétrole et fondant à 54°-55°. Ce produit, même après plusieurs cristallisations dans différents solvants, garde toujours une coloration ambrée, provenant d'une impureté très tenace, difficile à éliminer.

On peut cependant l'obtenir parfaitement incolore en traitant sa solution benzénique bouillante, à plusieurs reprises, par de petites quantités d'amidure de sodium. Mais ce traitement occasionne une perte de matière sans faire varier le point de fusion.

*Analyse.* — Substance = 0^g, 1525; CO² = 0^g, 4575; H²O = 0^g, 1000,

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁹ H ²⁰ O ² .
C .....	81,69	81,42
H .....	7,28	7,14

Son pouvoir rotatoire en solution dans l'alcool a été trouvé pratiquement nul, ce qui nous montre que, dans la préparation de la dicétone, cette dernière a été racémisée par le chlorure d'aluminium.

Traitée en solution alcoolique par la quantité correspondante de réactif de Crismer, cette dicétone nous a donné une *dioxime* cristallisant dans l'alcool bouillant

---

(1) Voir page 3.

en fines aiguilles incolores, solubles dans l'acétate d'éthyle, peu solubles dans l'alcool, très peu solubles dans le benzène, insolubles dans l'éther et fondant à 186°.

*Analyse.* — Substance = 0^g, 1804; CO² = 0^g, 4867; H²O = 0^g, 1176.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁹ H ²² O ² N ² .
C .....	73,57	73,55
H .....	7,24	7,10

*Pouvoir rotatoire en solution dans l'acétate d'éthyle à 20°.* — 0^g, 9575 de substance dissous dans 50^{cm}³ d'acétate d'éthyle ont donné, sous une épaisseur de 20^{mm}, une déviation de  $\alpha = + 0^{\circ} 16'$ .

La racémisation de la dicétone primitive a donc dû être presque totale.

*Action de l'amidure de sodium sur le dibenzoyl-1.4-méthyl-3-butane.* — L'amidure de sodium réagit sur cette dicétone comme sur le dibenzoyl-1.4-butane en donnant, avec élimination de 1^{mol} d'eau, un produit de cyclisation cyclopenténique.

Une molécule de dibenzoyl-1.4-méthyl-3-butane est dissoute dans du benzène et cette solution est additionnée de 1^{mol} d'amidure de sodium finement pulvérisé. A l'ébullition, la solution prend une teinte rouge et il se dégage 1^{mol} d'ammoniac. Au bout de 2 heures, on décompose par de l'eau glacée et l'on traite le produit de réaction comme nous l'avons indiqué pour la cyclisation du dibenzoyl-1.4-butane. En partant de 15^g de dicétone, 50^g de benzène et 2^g, 15 d'amidure, on obtient, après fractionnement, 10^g d'une huile distillant à 211° sous 12^{mm} et 3^g de fractions plus élevées, bouillant de 220° à 245° sous la même pression. Cette dernière fraction s'est montrée être principalement constituée par de la matière première inaltérée. La fraction 211° a laissé déposer, au bout d'un long repos, de gros prismes baignant dans un liquide incristallisable. Après purification par cristallisa-

tion dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, ils présentent un point de fusion de  $55^{\circ}$ , mais ne sont pas identiques à la matière première fondant vers la même température. Le mélange des deux produits fond déjà vers  $30^{\circ}$ .

*Analyse du produit fondant à  $55^{\circ}$ .* — Substance =  $0^g, 2178$ ;  $CO^2 = 0^g, 6935$ ;  $H^2O = 0^g, 1347$ .

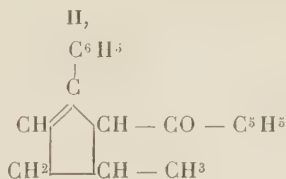
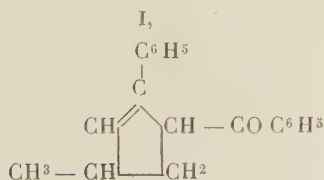
	Trouvé pour 100.	Théorie pour $C^{19}H^{18}O$ .
C.....	86,84	87,02
H.....	6,88	6,87

*Pouvoir rotatoire en solution alcoolique à  $15^{\circ}$ .* —  $1^g, 3632$  de substance, dissous dans  $20^{cm^3}$  d'alcool absolu, ont produit, sous une épaisseur de  $10^{cm}$ , une déviation de  $\alpha_D = -0^{\circ}10'$ .

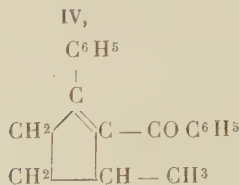
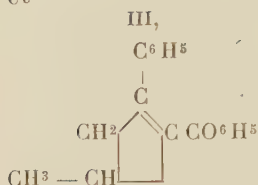
Ici encore, le dérivé est presque entièrement racémisé.

Le composé  $C^{19}H^{18}O$  que nous venons de préparer se présente sous la forme de gros prismes jaunes, très solubles dans l'éther, l'alcool et le benzène, peu solubles dans l'éther de pétrole. Il ne décolore pas le brome et réduit lentement à froid, rapidement à chaud, une solution aqueuse de permanganate de potasse. Dans toutes ses propriétés il rappelle le benzoyl-1-phényl-2- $\Delta_1$ -cyclopentène fondant à  $53^{\circ}$ , que nous avons obtenu par cyclisation du dibenzoyl-1.4-butane.

Parmi les quatre formules de constitution possibles (si nous raisonnons par analogie avec les propriétés de son homologue inférieure), seules les formules III et IV sont admissibles, les formules I et II représentant des produits incolores et décolorant le brome.



et



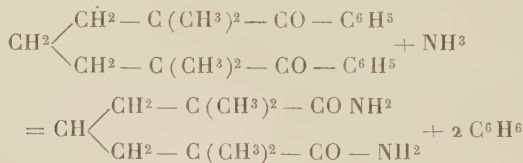
Nous avons arrêté ici nos recherches sur la constitution de ce produit, car la matière première que nous possédions, ne nous aurait pas permis d'entreprendre le long travail certainement nécessaire pour nous prononcer entre ces deux formules de constitution.

## CHAPITRE II.

### Action de l'amidure de sodium sur les dicétones 1.7-arylées.

DIBENZOYL-1.5-PENTANE OU DIPHÉNYL-1.7-HEPTANEDIONE-1.7.

Dans un travail précédent nous avons montré que la diphenyl-1.7-tétraméthyl-2.2.6.6-heptanedione-1.7 se comporte vis-à-vis de l'amidure de sodium comme une triacétylacétophénone, en se scindant sous l'influence de ce réactif en benzène et diamide de l'acide  $\alpha'$ -tétraméthylpimélique ⁽¹⁾ :



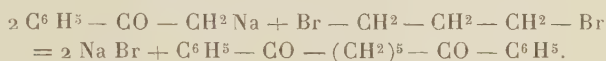
D'une façon analogue, le dibenzoyl-1.5-pentane devait réagir, dans les mêmes conditions, comme l'acétophénone,

⁽¹⁾ A. HALLER et Ed. BAUER, *Comptes rendus de l'Ac. des Sc.*, t. CLII, 1911, p. 1638.

en donnant naissance à un dérivé sodé. L'expérience nous a cependant montré que cette réaction ne se passait pas dans ce sens, mais quelle conduisait à des produits de cyclisation, comme dans le cas du dibenzoyl-1.4-butane.

Le dibenzoyl-1.5-pentane, déjà préparé par MM. Kipping et Perkin ⁽¹⁾ par saponification de l'éther  $\alpha$ - $\omega$ -dibenzoylcaproïque, a été obtenu par nous en traitant un mélange de chlorure de pimélyle et de benzène par du chlorure d'aluminium.

Nous avons d'abord essayé sans succès, de l'obtenir par la méthode qui nous avait conduit à son dérivé tétraméthylé, par condensation de bromure de triméthylène avec de l'acétophénone sodée, suivant l'équation



Dans cette opération on n'obtient cependant que des produits de condensation plus élevée, distillant au-dessus de 300° sous pression réduite.

L'acide pimélique a été en partie préparé par le procédé de J. Perkin ⁽²⁾, modifié par MM. E. Blaise et Koehler ⁽³⁾ par condensation du bromure de triméthylène sur le malonate d'éthyle sodé ⁽⁴⁾ et saponification de

(1) KIPPING et PERKIN, *Soc.*, t. LV, p. 347.

(2) J. PERKIN, *Soc.*, t. LIX, p. 818.

(3) E. BLAISE et KOEHLER, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e-série, t. V, 1909, p. 686.

(4) Dans cette réaction on peut aussi remplacer l'alcoolate de sodium par de l'amidure : A une solution toluénique de malonate d'éthyle on ajoute 1^{mol} d'amidure de sodium finement pulvérisé. Sans réaction violente, il se dégage un peu d'ammoniac et le contenu du ballon se prend en une masse butyreuse. On porte la solution à l'ébullition et sans attendre la fin du dégagement d'ammoniac, on ajoute avec précaution et peu à peu 0^{mol},5 de bromure de triméthylène. La réaction, une fois amorcée, est vive, l'ammoniac restant se dégage et le précipité gélatineux disparaît pour faire place

l'éther tétracarbone obtenu, et en partie par le procédé de M. V. Braun ⁽¹⁾ en partant de la pipéridine et en passant par la benzoylpipéridine, le 1.5-dibromopentane et le 1.5-dicyanopentane.

Le chlorure de pimelyle, obtenu par l'action du chlorure de thionyle sur l'acide pimélique, a été employé soit rectifié dans le vide, soit à l'état brut, après avoir simplement éliminé l'excès de chlorure de thionyle au bain-marie sous pression réduite. La condensation de ce chlorure avec le benzène se fait avec avantage en présence d'un excès de chlorure d'aluminium. A côté du dibenzoyl-1.5-pentane il se forme toujours dans cette réaction un peu d'acide  $\epsilon$ -benzoylcaproïque.

Les meilleurs rendements ont été obtenus avec les proportions suivantes : Du chlorure de pimelyle provenant de 37^g d'acide pimélique, en solution dans 1^l de benzène, est chauffé 1 heure avec 120^g de chlorure d'aluminium concassé. On décante ensuite la solution benzénique du chlorure d'aluminium non entré en réaction et on la décompose par de l'eau glacée additionnée d'acide chlorhydrique. On obtient ainsi 53^g de dibenzoylpentane pur et 7^g d'acide  $\epsilon$ -benzoylcaproïque, soit un rendement de 82 pour 100 en dicétone et de 13,8 pour 100 en acide.

L'acide  $\epsilon$ -benzoylcaproïque sera étudié dans la seconde Partie de ce travail.

Le dibenzoyl-1.5-pentane ainsi obtenu, se présente, après cristallisation, sous la forme de prismes épais, d'une coloration légèrement ambrée et fondant à 68°.

---

à un précipité de bromure de sodium. On traite alors le produit de réaction par de l'eau, et la solution toluénique, bien lavée, est fractionnée sous pression réduite. Les rendements en triméthylène dimalonate d'éthyle sont les mêmes que ceux obtenus par MM. Blaise et Koehler.

⁽¹⁾ Voir BRAUN, *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, t. XXXVII, 1905, p. 2915 et 3210.

Cependant, lorsqu'on examine une cristallisation de ce produit, au sein de l'alcool, à la loupe, on remarque à côté de ces prismes, des agglomérations de fines paillettes neigeuses qui, isolées à la pince, présentent, par projection sur le bain de mercure, un point de fusion de  $58^{\circ}$ . En continuant de chauffer, le produit se resolidifie et fond à nouveau à  $68^{\circ}$ . Chauffé lentement il fond à  $68^{\circ}$ . Le mélange de ces cristaux avec la dicétone fondant à  $68^{\circ}$  ne produit pas de dépression du point de fusion. A l'analyse, ces cristaux ont montré la même composition centésimale que le dibenzoyl-1.5-pentane.

*Analyse.* — Substance = 0^g,2098; CO² = 0^g,6267; H²O = 0^g,1360.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁹ H ²⁰ O ² .
C.....	81,45	81,43
H.....	7,20	7,14

Nous nous trouvons donc très probablement en présence d'une modification allotropique peu stable du dibenzoyl-1.5-pentane, analogue, par exemple, aux modifications bien connues de la benzophénone.

*Action de l'amidure de sodium sur le dibenzoyl-1.5-pentane.* — Quand on ajoute à une solution de dibenzoyl-pentane (1^{mol}) dans le toluène une molécule d'amidure de sodium finement pulvérisé, on observe déjà à froid un léger dégagement d'ammoniac. A l'ébullition il s'en dégage ainsi  $\frac{4}{5}$  de molécule. Au bout de 2 à 3 heures on décompose le produit en le versant sur de la glace. Les eaux alcalines, acidifiées par de l'acide chlorhydrique, ne donnent que des quantités insignifiantes d'un acide résineux. La solution toluénique, lavée, décantée, séchée et distillée au bain-marie sous pression réduite, fournit une huile légèrement jaune qui ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline. La solution étherée de ce produit

laissa d'abord déposer de longues aiguilles fondant à  $110^{\circ}$ , puis de gros prismes bouillants fondant à  $91^{\circ}$ - $92^{\circ}$ , un peu plus solubles dans le solvant. La séparation complète de ces cristaux est assez pénible et se fait le plus facilement à la pince.

L'analyse de ces deux produits nous a montré qu'ils sont isomères et qu'ils répondent à la formule  $C^{19}H^{18}O$ .

*Analyse du produit fondant à  $110^{\circ}$ .* — Substance =  $0^g,2000$ ;  $CO_2 = 0^g,6379$ ;  $H_2O = 0^g,1280$ .

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $C^{19}H^{18}O$ .
C.....	86,99	87,03
H.....	7,11	6,87

*Analyse du produit fondant à  $92^{\circ}$ .* — Substance =  $0^g,1774$ ;  $CO_2 = 0^g,5642$ ;  $H_2O = 0^g,1129$ .

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $C^{19}H^{18}O$ .
C.....	86,74	87,03
H.....	7,07	6,87

Ces deux composés se sont donc formés par déshydratation du dibenzoyl-1.5-pentane.

*Étude du composé  $C^{19}H^{18}O$  fondant à  $92^{\circ}$ .*

Ce composé se dépose de sa solution étherée en gros prismes et de sa solution dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, en tablettes rectangulaires. Il est très peu soluble dans l'éther de pétrole, soluble dans l'alcool, le benzène, l'acétone et le chloroforme. Il ne décolore pas le brome, ne réduit ni une solution aqueuse, ni une solution acétonique de permanganate de potasse et ne donne pas de semicarbazone.

Les constantes physiques sont les suivantes :

*Cryoscopie.* —  $0^g,3970$  de substance, dissous dans  $18^g,908$  de benzine ont produit un abaissement de  $0^{\circ},415$ , d'où l'on calcule

le poids moléculaire 258. La formule  $C^{19}H^{18}O$  exige le poids moléculaire 261.

*Réfraction à 25° en solution toluénique* (1). — Densité d'une solution contenant 5,671 pour 100 de produit;  $d_4^{25} = 0,87100$ .

	$\alpha$ .	D.	$\beta$ .	$\beta - \alpha$ .
Indice de réfraction de cette solution.....	1,47574	1,50026	1,51182	»
Réfraction spécifique du produit dissous.....	0,3125	0,3153	0,3222	»
Réfraction moléculaire du produit dissous..	81,87	82,61	84,41	2,54
Réfraction calculée pour $C^{19}H^{18}O''^{7(2)}$ .....	77,81	78,35	79,58	1,77
Différence.....	+ 4,06	+ 4,26	+ 4,83	+ 0,77

Cette réfraction nous montre une exaltation très sensible avec la théorie  $C^{19}H^{18}O''^{7(2)}$ ; elle est de l'ordre de grandeur de l'exaltation déjà trouvé avec les produits de cyclisation du dibenzoyl-1.4-butane (3).

*Action de l'amidure de sodium sur le composé  $C^{19}H^{18}O$  fondant à 92°.* — 5^g de cet isomère fondant à 92° ont été dissous dans 50^g de toluène, puis on a ajouté à cette solution la quantité moléculaire d'amidure de sodium finement pulvérisé, soit 0^g,8 et l'on a porté le toluène à l'ébullition. Il ne se dégage que des quantités insignifiantes d'ammoniac, la solution prend une teinte brune et il se forme un léger précipité d'apparence cristalline. Au bout de 2 heures d'ébullition, le produit a été versé dans de l'eau et additionné d'éther. Il se précipite immédiatement, dans ces conditions, des aiguilles peu colorées, fondant au-dessus de 250°. Ce produit est essoré et la

(1) Voir, pour les constantes du toluène, page 9.

(2) Nous avons admis que la cyclisation s'est produite avec formation d'une double liaison.

(3) Voir pages 10 et 18.

solution toluénique, décantée, est bien lavée. Par évaporation, elle laisse déposer des cristaux de benzamide fondant à  $127^{\circ}$ . La solution, débarrassée de ces cristaux, est ensuite distillée sous pression réduite. On obtient ainsi un liquide bouillant de  $120^{\circ}$  à  $150^{\circ}$ , sous  $20^{\text{mm}}$ , contenant encore de la benzamide dont il fut débarrassé par ébullition avec de la potasse alcoolique. Ainsi purifié, le liquide, a distillé de  $128^{\circ}$  à  $132^{\circ}$  sous  $20^{\text{mm}}$ . Les eaux alcalines, décantées de la solution toluénique, contenaient de l'acide benzoïque.

Dans cette réaction nous avons ainsi obtenu environ  $1^{\text{g}}$  du produit fondant au-dessus de  $250^{\circ}$  et  $1^{\text{g}},5$  du liquide bouillant de  $128^{\circ}$ - $132^{\circ}$ .

*Produit bouillant de  $128^{\circ}$ - $132^{\circ}$ .* — L'analyse assigne à ce produit la formule d'un carbure  $\text{C}^{12}\text{H}^{14}$ .

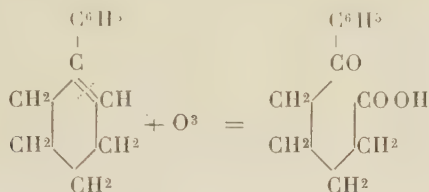
*Analyses.* — Substance =  $0^{\text{g}},1202$ ;  $\text{CO}^2 = 0^{\text{g}},3990$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0^{\text{g}},1001$ .

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $\text{C}^{12}\text{H}^{14}$ .
C .....	90,53	91,14
H .....	9,26	8,86

C'est un liquide très mobile, à odeur de carbure rappelant beaucoup celle de l' $\alpha$ -phénylcyclopentène, ne donnant pas de picrate, décolorant instantanément l'eau de brome et réduisant une solution aqueuse de permanganate de potasse. L'oxydation permanganique nous a fourni de l'acide  $\delta$ -benzoylvalérique. Elle a été faite avec une solution à 4 pour 100 de permanganate de potasse et à une température de  $50^{\circ}$ - $60^{\circ}$ . L'oxydation achevée, on a essoré le bioxyde de manganèse qu'on a bien lavé avec de l'eau bouillante, puis on a réuni les solutions aqueuses qui furent concentrées et sursaturées avec de l'acide chlorhydrique. Le précipité obtenu, cristallise dans de l'eau bouillante en fines aiguilles fondant à  $77^{\circ}$ - $78^{\circ}$ , identiques à l'acide  $\delta$ -benzoylvalérique.

En partant de  $0^{\text{e}},4$  de carbure nous avons obtenu environ  $0^{\text{e}},15$  d'acide  $\delta$ -benzoylvalérique pur.

Le carbure doit donc posséder la constitution du phényl- $\Delta_1$ -cyclohexène et l'oxydation peut se traduire par l'équation



*Synthèse du phényl- $\Delta_1$ -cyclohexène ou  $\alpha$ -phénylcyclohexène.* — Par l'action du bromure de phénylmagnésium sur la cyclohexanone, MM. Sabatier et A. Mailhe ⁽¹⁾ ont obtenu de l' $\alpha$ -phényl- $\alpha$ -oxycyclohexane, qui, chauffé à  $180^{\circ}$  avec du chlorure de zinc, leur a donné un carbure  $\text{C}^{12}\text{H}^{14}$  dont ces savants n'ont pas cherché à établir la constitution. Nous avons répété cette opération, mais au lieu de déshydrater l'alcool tertiaire obtenu, avec du chlorure de zinc, nous l'avons déshydraté avec de l'acide formique comme dans le cas de la deshydratation de l' $\alpha$ -phényl- $\alpha$ -oxycyclopentane ⁽²⁾. On obtient ainsi, avec des rendements presque quantitatifs, un liquide très réfringent, distillant à  $131^{\circ}$  sous  $20^{\text{mm}}$  et à  $250^{\circ}$  à la pression ordinaire. Ce carbure possède les mêmes propriétés que l' $\alpha$ -phénylcyclohexène obtenu par scission du produit  $\text{C}^{19}\text{H}^{18}\text{O}$  fondant à  $92^{\circ}$ . Il ne donne pas de picrate, et, oxydé avec une solution aqueuse à 4 pour 100 de permanganate de potasse légèrement alcaline, il a également fourni de l'acide  $\delta$ -benzoylvalérique fondant à  $78^{\circ}$ .

⁽¹⁾ SABATIER et MAILHE, *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXXXVIII, 1904, p. 1323.

⁽²⁾ Voir page 27.

La *réfraction* de  $\alpha$ -phénylcyclohexène à 25°,15 est la suivante :

$$d_{\frac{25,15}{4}}^{25,15} = 0,98712.$$

	$\alpha$ .	D.	$\beta$ .	$\alpha-\beta$ .
Indice de réfraction....	1,56131	1,56692	1,58141	»
Réfraction spécifique..	0,3282	0,3309	0,3378	»
Réfraction moléculaire.	51,86	52,28	53,38	1,52
Réfraction calculée pour $C^{12}H^{14}\frac{1}{4}$ .....	50,99	51,35	52,16	1,17
Différence .....	+ 0,87	+ 0,93	+ 1,22	+0,35

La réfraction trouvée expérimentalement est donc très sensiblement plus élevée que la réfraction théorique, tout en étant moins exaltée que celle de l' $\alpha$ -phénylcyclopentène ⁽¹⁾.

*Composé fondant au-dessus de 250°.* — Par refroidissement de sa solution alcoolique bouillante, ce corps se dépose sous la forme de petites aiguilles blanches, fondant sur le bloc Maquenne à 280°, très peu solubles dans l'alcool et le benzène froid, un peu plus solubles à chaud dans ces solvants, insolubles dans l'éther. Les analyses, qui ont été faites sur quatre échantillons provenant de cristallisations différentes, se rapprochent de la composition d'un corps possédant la formule  $C^{13}H^{15}ON$  :

Substance.	CO ² .	H ² O.
I..... $\frac{g}{0,1900}$ ont donné $\frac{g}{0,5425}$	et	$\frac{g}{0,1144}$
II..... $0,1773$ » $0,5095$	»	$0,1066$
III... $0,1779$ » $0,5073$	»	$0,1070$
IV.... $0,1249$ » $0,3585$	»	$0,0804$
V..... $0,1704$ » $10^{cm^3}, 5$ d'azote à 23°,5 sous 761 ^{mm} ,5		

(1) Voir page 26.

d'où l'on calcule les résultats :

	I.	II.	III.	IV.	V.
C pour 100.....	77,84	78,38	77,77	78,27	»
H   »   .....	6,69	6,69	6,68	7,15	»
N   »   .....	»	»	»	»	7,10

La théorie pour  $C^{13}H^{15}ON$  exige :

C pour 100.....	77,61
H   »   .....	7,46
N   »   .....	6,97

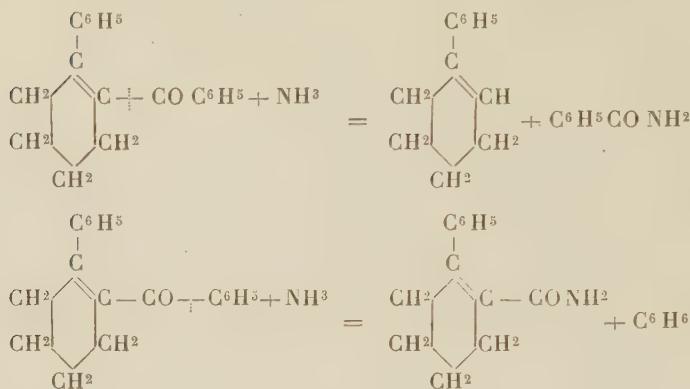
La teneur trop faible en hydrogène provient probablement d'une impureté qu'il a été impossible d'éliminer par cristallisation.

Quand on traite ce composé par de la potasse alcoolique à 50 pour 100, on remarque un dégagement net, mais très lent d'ammoniac, ce qui décèle avec beaucoup de probabilité la fonction amide. Le peu de matière que nous possédions ne nous a pas permis de pousser plus loin l'étude de cette amide.

La présence d' $\alpha$ -phénylcyclohexène, de benzamide et d'une amide en  $C^{13}H^{15}ON$  dans l'action de l'amidure de sodium sur le composé  $C^{19}H^{18}O$ , fondant à  $92^{\circ}$ , nous montre une analogie frappante entre cette réaction et la réaction de l'amidure de sodium sur le benzoyl-1-phényl-2- $\Delta_1$ -cyclopentène ( $C^{18}H^{16}O$ ) qui nous avait donné de l' $\alpha$ -phénylcyclopentène, de la benzamide et une amide en  $C^{12}H^{13}ON$  (amide phényl-1- $\Delta_1$ -cyclopentène-carbonique-2).

Le composé  $C^{19}H^{18}O$  fondant à  $92^{\circ}$  est donc constitué par le benzoyl-1-phényl-2- $\Delta_1$ -cyclohexène, qui, sous l'influence de l'amidure de sodium, se dédouble, d'une part en  $\alpha$ -phénylcyclohexène et en benzamide et, d'autre part, en benzène et en amide phényl-1- $\Delta_1$ -cyclohexène-carbonique-2, ce dernier composé constituant l'amide  $C^{13}H^{15}ON$  fondant à  $280^{\circ}$ .

Cette réaction est traduite par les équations :



*Oxydation chromique du benzoyl-1-phényl-2-Δ₁-cyclohexène.* — L'oxydation de ce composé par le permanganate de potasse étant très lente, nous avons eu recours à l'oxydation chromique en milieu acétique.

A 3^g de benzoylphénylcyclohexène, dissous dans 30^g d'acide acétique cristallisable, nous avons ajouté 2^g,5 d'acide chromique finement pulvérisé. La réaction n'est pas très vive et il faut chauffer environ une heure à 60° pour obtenir la teinte verte des sels de sesquioxydes de chrome. Nous avons alors ajouté de l'eau à cette solution et nous l'avons épuisée avec de l'éther. La liqueur éthérée jaune, ainsi obtenue, fut agitée avec de la soude pour lui enlever les acides éventuellement formés. Les eaux alcalines, concentrées et sursaturées avec de l'acide chlorhydrique n'ont pas donné de précipité, ce qui nous montre l'absence d'acides peu solubles dans l'eau. La solution éthérée a laissé déposer par évaporation environ 1^g,8 d'un produit jaune d'or, paraissant homogène à première vue. Cependant, examiné à la loupe, il se montre constitué par un mélange de petites aiguilles jaunes et de prismes incolores que nous sommes arrivé à séparer,

après de nombreuses cristallisations dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, par des triages à la pince. Nous avons ainsi obtenu 0^g,5 des aiguilles jaunes et 0^g,4 des prismes incolores parfaitement purs.

Le produit jaune, moins soluble dans le mélange d'éther et d'éther de pétrole, se présente sous la forme de longues et fines aiguilles jaune d'or, fondant à 159° et donnant à l'analyse des nombres correspondant à la formule  $C^{19}H^{16}O^2$ .

*Analyse.* — Substance = 0^g,1349;  $CO^2$  = 0^g,4077;  $H^2O$  = 0^g,0730.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $C^{19}H^{16}O^2$ .
C .....	82,42	82,61
H. ....	6,01	5,80

Le produit incolore, plus soluble dans le mélange d'éther et d'éther de pétrole, y cristallise en gros prismes fondant à 121°⁵ et répondant à la formule  $C^{19}H^{18}O^2$ .

*Analyse.* — Substance = 0^g,1626;  $CO^2$  = 0^g,4896;  $H^2O$  = 0^g,1008.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $C^{19}H^{18}O^2$ .
C .....	82,12	82,02
H. ....	6,88	6,50

Comptant revenir sur ces produits d'oxydation dans un travail ultérieur, nous ferons simplement remarquer ici que, dans cette oxydation, aucun des groupes phénylés n'a été éliminé à l'état d'acide benzoïque, ce qui nous montre la grande différence réactionnelle qui existe entre la double liaison de ce composé cyclohexénique et celle du composé cyclopenténique correspondant que nous avons étudié dans le Chapitre précédent.

*Étude du composé  $C^{19}H^{18}O$  fondant à 110°.*

Le composé  $C^{19}H^{18}O$  fondant à 110°, obtenu dans l'action de l'amidure de sodium sur le dibenzoyl-1.5-

pentane, se présente après cristallisation dans l'éther ou dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, sous la forme de longues aiguilles incolores, très peu solubles dans l'éther à froid, assez solubles à chaud dans ce solvant, solubles dans l'alcool, le benzène, l'acétone et le chloroforme. Sa solution chloroformique ne décolore que lentement le brome en dégageant de l'acide bromhydrique et sa solution acétonique ne réduit pour ainsi dire pas le permanganate de potasse. Il ne donne pas de semicarbazone.

Les constantes physiques sont les suivantes :

*Cryoscopie.* — 1^g,2816 de substance, dissous dans 36^g,786 de benzène ont produit un abaissement de 0°,687, d'où l'on calcule le poids moléculaire 259. La formule  $C^{19}H^{18}O$  exige un poids moléculaire de 261.

*Réfraction moléculaire à 25° en solution toluénique* (1). — Densité d'une solution contenant 5^g,707 pour 100 de produit;  $d_4^{25} = 0,87189$ .

	$\alpha$ .	D.	$\beta$ .	$\beta - \alpha$ .
Indice de réfraction de la solution.....	1,49646	1,50095	1,51252	»
Réfraction spécifique du corps dissous.....	0,3136	0,3164	0,3231	»
Réfraction moléculaire du corps dissous...	82,17	82,91	84,65	2,48
Réfraction calculée pour $C^{19}H^{18}O^{n=7}$ (2).....	77,81	78,35	79,58	1,77
Différence.....	+ 4,36	+ 4,56	+ 5,07	+ 0,71

La réfraction de ce composé, est sensiblement la même que celle de son isomère (3), fondant à 92°.

(1) Voir, pour les constantes du toluène, page 4.

(2) Nous avons admis que la cyclisation s'est produite avec formation d'une double liaison.

(3) Voir page 9.

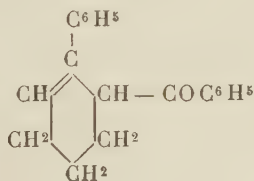
*Action de l'amidure de sodium sur le composé  $C^{19}H^{18}O$  fondant à  $110^{\circ}$ .* — L'action de cet agent sur le produit fondant à  $110^{\circ}$  nous a montré qu'il se forme partiellement, avec dégagement d'ammoniac, un dérivé sodé que l'eau décompose en régénérant intégralement la matière première.

$2^{\text{g}},6$  du composé fondant à  $110^{\circ}$ , dissous dans  $20^{\text{g}}$  de toluène, sont additionnés de  $0^{\text{g}},4$  d'amidure de sodium. Il se dégage la quantité d'ammoniac correspondant à  $0^{\text{mol}},5$  par molécule de produit mise en œuvre, la solution brunit légèrement et l'amidure entre en partie en solution.

Après 4 heures d'ébullition, nous avons décomposé par de l'eau et nous avons régénéré presque intégralement la matière première fondant à  $110^{\circ}$ . Les eaux alcalines, sursaturées avec de l'acide chlorhydrique, n'ont donné qu'un faible louche.

Au sein du benzène, le dégagement d'ammoniac n'est que très faible, et au sein du xylène, les résultats sont les mêmes qu'au sein du toluène.

Cette réaction nous montre que l'atome d'oxygène du produit  $C^{19}H^{18}O$  fait très probablement partie d'un groupe cétonique et que l'atome de carbone situé en  $\alpha$  vis-à-vis de ce groupe doit être uni à un atome d'hydrogène substituable. En nous reportant au mode de préparation et aux propriétés du benzoyl-1-phényl-2- $\Delta_2$ -cyclopentène obtenu par cyclisation du dibenzoyl-1.4-butane, on ne peut manquer de remarquer la ressemblance frappante qui existe entre ce produit  $C^{18}H^{16}O$  et le produit  $C^{19}H^{18}O$  que nous étudions. Nous pouvons donc lui attribuer par analogie avec son homologue inférieur la formule de constitution du benzoyl-1-phényl-2- $\Delta_2$ -cyclohexène :



La synthèse de ce produit, que nous allons décrire, apporte un argument décisif en faveur de cette formule.

*Synthèse du benzoyl-1-phényl-2- $\Delta_2$ -cyclohexène.* — M. S. Krapiwîn (1) a montré que les chlorures d'acides réagissent en présence de chlorure d'aluminium, sur les composés aliphatiques non saturés en donnant naissance à des combinaisons organo-aluminiques, décomposables par l'eau avec formation d'un dérivé acylé du composé non saturé. Il admet dans cette réaction la formation d'un produit chloré intermédiaire, provenant de la fixation du chlorure d'acide sur la liaison éthylénique.

Dans un travail plus récent (2), fait indépendamment du travail de M. Krapiwîn, M. Darzens a également étudié l'action des chlorures d'acides sur les composés aliphatiques non saturés, en présence de chlorure d'aluminium. Il a ainsi obtenu des combinaisons organo-aluminiques, qui, décomposées, par l'eau, lui ont donné des produits d'addition du chlorure d'acide sur la liaison éthylénique. Ces produits chlorés, non isolés à l'état de pureté, traités par de la diéthylaniline à 180° perdent de l'hydracide pour donner le dérivé acylé non saturé correspondant avec des rendements supérieurs à ceux obtenus par M. Krapiwîn. M. Darzens a également montré qu'on peut remplacer le chlorure d'aluminium par d'autres chlorures et en particulier par le chlorure d'antimoine.

A l'aide de cette réaction il nous était facile de tenter la synthèse de benzoylphénylcyclohexène.

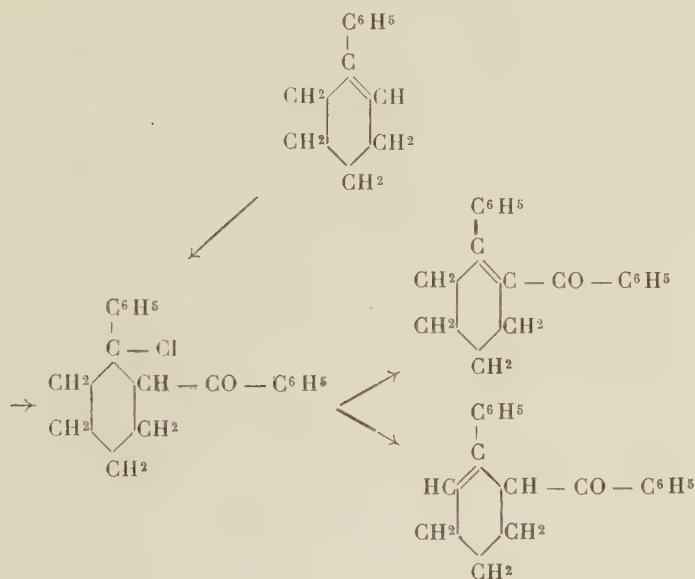
En effet, l'action du chlorure de benzoyle sur l' $\alpha$ -phénylcyclohexène doit nous conduire au benzoyl-1-phényl-2-chloro-2-cyclohexane qui, traité par de la diéthylaniline,

---

(1) S. KRAPIWÎN, *Bull. Soc. imp. de Naturalistes de Moscou*, septembre 1908, p. 1-176.

(2) DARZENS, *Comptes rendus*, t. CL, mars 1910, p. 707-710. — DARZENS et ROST, *Comptes rendus*, t. CLI, 1910, p. 758.

doit, par perte d'hydracide, nous donner soit le benzoyl-1-phényl-2- $\Delta_1$ -cyclohexène, soit du benzoyl-1-phényl-2- $\Delta_2$ -cyclohexène. Or ces deux combinaisons représentent précisément les deux produits que nous avons obtenus par cyclisation du dibenzoyl-1.5-pentane



L'expérience nous a montré que le chlore ne s'élimine, non pas avec l'hydrogène voisin du groupe cétonique, mais avec l'hydrogène fixé sur l'atome en position 3, car nous avons obtenu dans cette réaction, uniquement un produit fondant à 110°, identique à celui qui provient de la cyclisation du dibenzoyl-1.5-pentane.

Il est intéressant de remarquer qu'en partant d'un composé cyclohexénique, possédant la double liaison en position  $\Delta_1$ , nous sommes arrivé à un autre dérivé possédant la double liaison en position  $\Delta_2$ . La réaction de MM. Friedel et Craft n'expliquerait pas cette migration de la double liaison; par contre, l'hypothèse de

MM. Krapivin et Darzens, admettant la formation d'un dérivé chloré intermédiaire, l'explique parfaitement bien.

Remarquons encore que, dans cette réaction, le radical benzoyle s'est porté sur l'atome de carbone le moins substitué.

Les conditions expérimentales, dans lesquelles nous nous sommes placé, ont été les suivantes :

Dans une solution, refroidie au-dessous de  $0^{\circ}$ , de  $9^{\text{g}}$  d' $\alpha$ -phénylcyclohexène et  $8^{\text{g}}$  de chlorure de benzoyle dans  $40^{\text{g}}$  de sulfure de carbone, nous avons ajouté par petites portions  $8^{\text{g}}$  de chlorure d'aluminium pulvérisé en ayant soin d'agiter fréquemment le contenu du ballon. Peu à peu le chlorure d'aluminium se transforme, sans dégagement de  $\text{HCl}$ , en une huile rouge, insoluble dans le sulfure de carbone.

Au bout de 2 heures, nous avons ajouté de la glace dans le ballon et la combinaison aluminique rouge s'est dissoute en donnant une liqueur presque incolore. Nous avons décanté la solution sulfocarbonique que nous avons bien lavée, puis nous avons ajouté un large excès de diéthylaniline et avons chassé le sulfure de carbone au bain-marie. L'huile restante fut chauffée 1 heure au bain métallique vers  $180^{\circ}$ , puis agitée avec de l'acide chlorhydrique étendu pour enlever la diéthylaniline en excès. Enfin le produit, qui contenait encore du chlorure de benzoyle en excès, en fut débarrassé par traitement à la potasse alcoolique à froid.

Nous avons ainsi obtenu une huile neutre qui ne tarda pas à laisser déposer des aiguilles. Fondant, après cristallisation dans de l'éther, à  $110^{\circ}$ . Nous avons obtenu  $2^{\text{g}},5$  de produit pur, identique au produit fondant à  $110^{\circ}$  obtenu dans la cyclisation du dibenzoyl-1.5-pentane. Les rendements en benzoyl-1-phényl-2- $\Delta_2$ -cyclohexène sont de 17 pour 100 de la théorie.

## DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE DES  $\alpha$ -BENZOYLCYCLO-PENTANONE ET HÉXANONE.

Dans la préparation du dibenzoyl-1.4-butane et du dibenzoyl-1.5-pentane par l'action des chlorures d'adipyle et de pimélyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium, nous avons obtenu comme produits secondaires les acides  $\delta$ -benzoylvalérique ⁽¹⁾ et  $\varepsilon$ -benzoylcaproïque ⁽²⁾.

Les acides  $\varepsilon$  et  $\zeta$ -cétoniques aromatiques connus étant peu nombreux, nous avons fait une étude plus approfondie de ces deux acides, principalement au point de vue de leur cyclisation en dérivés cyclopentanique et cyclohexanique. Cette condensation avait déjà été étudiée dans la série grasse par MM. E. Blaise et Koehler ⁽³⁾ qui ont démontré que les éthers  $\varepsilon$ -cétoniques donnaient naissance à des  $\alpha$ -acidylcyclopentanones et les éthers  $\zeta$ -cétoniques à des  $\alpha$ -acidylcyclohexanones.

L'étude de l' $\alpha$ -benzoylcyclopentanone et de l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone, qui, en tant que  $\beta$ -dicétones semicycliques jouissent de propriétés très spéciales, fera l'objet de la seconde Partie de ce travail.

## CHAPITRE I.

 $\alpha$ -benzoylcyclopentanone.I. — ACIDE  $\delta$ -BENZOYLVALÉRIQUE.

Cet acide, obtenu comme produit secondaire dans la préparation du dibenzoyl-1.4-butane, se précipite, par

---

⁽¹⁾ Voir page 4.

⁽²⁾ Voir page 38.

⁽³⁾ *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. V, 1909, p. 681; t. VII, 1911, p. 215.

refroidissement de sa solution aqueuse bouillante, en paillettes très peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et l'éther, et fondant à 78°.

*Analyse.* — Substance = 0^g,2185; CO² = 0^g,5588; H²O = 0^g,1400.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹² H ¹⁴ O ² .
C.....	69,75	69,90
H.....	7,10	6,80

Traité, en solution acétique, par la semicarbazide, l'acide δ-benzoylvalérique donne une *semicarbazone* fondant à 183° et cristallisant, par refroidissement de sa solution alcoolique bouillante, en petites aiguilles microscopiques, très peu solubles dans l'éther et le benzène.

*Analyse.* — Substance = 0^g,1747; CO² = 0^g,3774; H²O = 0^g,1021.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹³ H ¹⁵ O ³ N ³ .
C.....	59,23	59,35
H.....	6,49	6,46

*Éther méthylique.* — L'éther méthylique de l'acide δ-benzoylvalérique s'obtient très facilement en dissolvant l'acide cétonique dans de l'alcool méthylique absolu, et en saturant cette solution à froid par de l'acide chlorhydrique gazeux sec. Au bout de 24 heures, on isole l'éther cherché sous la forme d'une huile, distillant à 189° sous 15^{mm} et cristallisant par refroidissement. En partant de 12^g d'acide, nous avons obtenu 12^g d'éther méthylique.

Le δ-benzoylvalérate de méthyle cristallise au sein de l'alcool méthylique en gros prismes, très solubles dans l'éther, l'alcool et le benzène, et fondant à 36°/5.

*Analyse.* — Substance = 0^g,2040; CO² = 0^g,5309; H²O = 0^g,1348.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹³ H ¹⁶ O ³ .
C.....	70,93	71,00
H.....	7,34	7,27

*Éther éthylique.* — L'éther éthylique a été préparé, comme l'éther méthylique. On obtient ainsi un liquide légèrement jaune, distillant à  $189^{\circ}$  sous  $11^{\text{mm}}$  et se prenant, par refroidissement, en masse solide. Par cristallisation au sein de l'alcool, on obtient ce corps sous forme de paillettes fondant à  $30^{\circ}$ - $30^{\circ},5$ , solubles dans l'éther et le benzène.

*Analyse.* — Substance =  $0^{\text{g}},1934$ ;  $\text{CO}^2 = 0^{\text{g}},5109$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0^{\text{g}},1357$ .

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $\text{C}^{14}\text{H}^{18}\text{O}^3$ .
C.....	71,53	71,79
H.....	7,80	7,69

*Éther isoamylique.* — Cet éther a été préparé en partant du sel de sodium de l'acide benzoylvalérique que nous avons chauffé, en solution dans l'alcool isoamylique, avec de l'iodure d'isoamyle. Par ébullition à la pression ordinaire, la double décomposition est très lente; elle est plus rapide on opérant sous pression. Ainsi dans une opération où nous sommes parti de  $20^{\text{g}}$  d'acide  $\delta$ -benzoylvalérique, nous avons obtenu, après 25 heures de chauffe à  $150^{\circ}$  en autoclave,  $18^{\text{g}}$  d'éther isoamylique et  $5^{\text{g}}$  d'acide régénéré (rendement : 90 pour 100). Le  $\delta$ -benzoylvalérate d'isoamyle se présente sous la forme d'une huile jaune, peu mobile et bouillant de  $213^{\circ}$  à  $214^{\circ}$  sous  $12^{\text{mm}}$ .

*Analyse.* — Substance =  $0^{\text{g}},1986$ ;  $\text{CO}^2 = 0^{\text{g}},5366$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0^{\text{g}},1564$ .

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $\text{C}^{11}\text{H}^{24}\text{O}^3$ .
C.....	73,69	73,91
H.....	8,75	8,70

II. — CYCLISATION DES ÉTHERS  $\delta$ -BENZOYLVALÉRIQUES : $\alpha$ -BENZOYLCYCLOPENTANONE.

La cyclisation des éthers cétoniques se fait en général au moyen de l'alcoolate de sodium pulvérulent ⁽¹⁾. L'amidure de sodium a cependant déjà été employé avec avantage par MM. Bouveault et R. Locquin ⁽²⁾ pour la cyclisation des éthers adipiques, condensation se rapprochant beaucoup de la cyclisation des éthers  $\alpha$ -cétoniques. C'est à l'amidure de sodium également que nous nous sommes adressé pour effectuer la cyclisation des éthers  $\delta$ -benzoylvalériques.

On ajoute 1^g,75 d'amidure de sodium, finement pulvérisé, à une solution étherée de 10^g de  $\delta$ -benzoylvalérate d'éthyle. Le dégagement d'ammoniac commence déjà à froid et augmente à l'ébullition. Au bout d'une heure, le dégagement ayant cessé ⁽³⁾, nous avons versé la solution étherée, qui tenait en suspension un précipité jaune, dans de l'eau glacée, additionnée de la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour neutraliser la soude formée. La liqueur étherée, décantée, fut ensuite agitée avec une lessive de soude refroidie au-dessous de 0°. Débarrassée ainsi des produits acides, elle ne contient plus que de petites quantités d'éther  $\delta$ -benzoylvalérique ayant échappé à la réaction. La solution alcaline, fortement colorée en jaune est immédiatement acidulée avec de l'acide chlorhydrique et agitée avec de l'éther. Cette solution étherée,

⁽¹⁾ VERLAENDER, *Liebig' Ann.*, t. CCXCIV, p. 270. — E. BLAISE et MAIRE, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. III, 1908, p. 424. — E. BLAISE et KOEHLER, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. VII, 1910, p. 221 et 711.

⁽²⁾ BOUVEAULT et LOCQUIN, *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. CXLVI, 1908, p. 138; *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. III, p. 432 et suiv.

⁽³⁾ Il se dégage ainsi  $\frac{3}{6}$  de molécule d'ammoniac pour 1^{mol} d'éther cétonique.

lavée, décantée, et séchée, donne finalement un liquide jaune, épais, distillant de 172° à 173° sous 12^{mm}.

La fraction 172°-173° se prend par refroidissement en une masse cristalline fondant à 33°-34°. Purifiée par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, on l'obtient en paillettes jaunes fondant à 41°-42°. Ces paillettes sont solubles dans les alcalis et dans presque tous les solvants organiques.

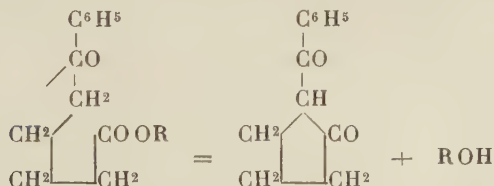
En remplaçant dans cette réaction l'éther anhydre par du benzène, la condensation est terminée au bout d'une demi-heure d'ébullition et, après avoir versé le produit de réaction dans de l'eau glacée acidulée, on peut le distiller directement sans passer par le sel de sodium. Les rendements, en produit pur, sont de 80 à 90 pour 100 de la théorie.

Les éthers méthylique et isoamylique se cyclisent dans les mêmes conditions que l'éther éthylique et conduisent avec de bons rendements, au même produit de cyclisation.

*Analyse.* — Substance = 0^g,2288; CO² = 0^g,6417; H²O = 0^g,1327.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹² H ¹² O ² .
C.....	76,49	76,60
H.....	6,44	6,38

Nous nous trouvons donc bien en présence de l' $\alpha$ -benzoylcyclopentanone formée suivant l'équation



L' $\alpha$ -benzoylcyclopentanone donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge sang, avec formation d'un

sel ferrique que l'on peut extraire à l'éther. Cette propriété, caractéristique de la fonction érolique, nous indique qu'au moins l'un des groupes cétoniques de cette dicétone se trouve érolisé.

Agitée avec une solution d'acétate de cuivre aqueuse ou alcoolique à froid, la benzoylcyclopentanone donne un sel cuivrique gris vert, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'acétone en donnant une solution vert émeraude.

*Analyse.* — Sel de cuivre = 0^g, 5725; Cu O = 0^g, 1023.

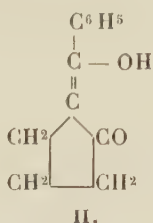
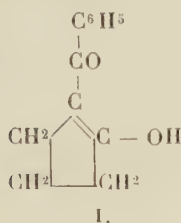
	Trouvé pour 100.	Théorie pour [C ¹² H ¹¹ O ² ] Cu.
Cu .....	14,27	14,40

Ce sel de cuivre, mis en suspension dans l'eau, donne sous l'action de l'hydrogène sulfuré un dépôt de sulfure du cuivre avec mise en liberté d' $\alpha$ -benzoylcyclopentanone fondant à 41°.

L'ouverture de la chaîne cyclopentanique se fait très facilement par les alcalis, même à froid. Quand on ajoute de l' $\alpha$ -benzoylcyclopentanone à une solution aqueuse de soude, elle s'y dissout d'abord en donnant une solution jaune d'un sel de sodium. Les acides précipitent de cette solution fraîchement préparée de la benzoylcyclopentanone presque inaltérée. Si on laisse reposer la solution aqueuse du sel de sodium, elle se décolore lentement à froid, rapidement à chaud et les acides précipitent alors de cette solution de l'acide  $\delta$ -benzoylvalérique fondant à 78°.

Cette scission nous montre que le groupe cétonique érolisé se trouve très probablement dans la chaîne fermée (formule I) et non pas dans la chaîne latérale (formule II). En effet, sous l'action des alcalis, un composé présentant la constitution II devrait plutôt donner de la cyclopenten-

tanone et du benzoate de soude :



Nous envisagerons le produit de cyclisation de l'éther  $\delta$ -benzoylvalérique comme constitué par du *benzoyl-1-oxy-2- $\Delta_1$ -cyclopentène*.

Cette formule est également appuyée par les indices de réfraction de ce composé.

*Indices de réfraction.* — Les indices de réfraction ont été pris au sein du toluène et au sein de l'alcool absolu.

I. Une solution toluénique ⁽¹⁾ contenant 5,895 pour 100 de substance possède la densité

$$d_4^{25,2} = 0,87170.$$

	$\alpha$ .	D.	$\beta$ .	$\beta - \alpha$ .
Indice de réfraction de cette solution à 25°,2.	1,49652	1,50123	1,51349	»
Réfraction spécifique du corps dissous...	0,3023	0,3079	0,3209	»
Réfraction moléculaire du corps dissous...	56,83	57,88	60,34	3,51

II. Constantes de l'alcool :

$$d_4^{25,2} = 0,78534,$$

Réfraction à 25°,2

$$n_\alpha = 1,35991; \quad n_D = 1,36163; \quad \beta = 1,36570,$$

---

(1) Voir les constantes du toluène, page 9.

Une solution alcoolique contenant 6,454 pour 100 de substance a la densité

$$d_4^{25,2} = 0,80310,$$

	$\alpha.$	D.	$\beta.$	$-\alpha.$
Indice de réfraction de la solution à 25°, 2...	1,37165	1,37377	1,37909	»
Réfraction spécifique du corps dissous.....	0,3090	0,3136	0,3283	»
Réfraction moléculaire du corps dissous.....	58,09	58,96	61,73	3,64

III. Même alcool. Densité de la solution contenant 4,520 pour 100 de produit :

$$d_4^{25} = 0,79789.$$

	$\alpha.$	D.	$\beta.$	$\beta - \alpha.$
Indice de réfraction de cette solution à 25°...	1,36816	1,37018	1,37514	»
Réfraction spécifique du corps dissous.....	0,3089	0,3140	0,3290	»
Réfraction moléculaire du corps dissous.....	58,07	59,02	61,86	3,79

Le Tableau suivant contient les réfractions et dispersions moléculaires (M) de la benzoylcyclopentanone en solutions alcoolique et toluénique, ainsi que les valeurs calculées théoriquement pour les formes cétonique ( $C^{12}H^{12}O''|\bar{3}$ ) et énolique ( $C^{12}H^{12}O''O|\bar{4}$ ).

	$\alpha.$	D.	$\beta.$	$\beta - \alpha.$
M alcoolique.....	58,08	59,99	61,80	3,72
M toluénique.....	56,83	57,88	60,34	3,51
M calculée pour cétone.....	51,50	51,84	52,60	1,10
M calculée pour énole.....	52,52	52,88	53,71	1,19

Nous remarquons une différence très sensible entre les réfractions en solution toluénique et en solution alcoolique, écart qui est ici de 1 unité environ. Dans un travail

antérieur ⁽¹⁾, nous avons déjà attiré l'attention sur des résultats semblables relatifs à la réfraction de dérivés phénoliques. L'action exaltante de l'alcool est un fait très général, alors que le toluène ne modifie que très peu la réfraction des composés qu'il tient en solution.

Comme on pouvait s'y attendre, la benzoylcyclopentanone, possédant la forme énolique, devait présenter une réfraction moléculaire très supérieure à la théorie. On sait en effet que la formation d'une double liaison en position conjuguée a une influence exaltante très marquée sur la réfraction et sur la dispersion moléculaire. D'un autre côté, les travaux de MM. A. Haller et P.-Th. Muller ⁽¹⁾ concernant les réfractions des acides méthéniques et méthinique et de leurs sels de soude ont montré l'exaltation très sensible qui se produit dans le passage de la forme cétonique à la forme énolique (sel de soude) de ces intéressants dérivés.

Dans le cas de l' $\alpha$ -benzoylcyclopentanone, l'exaltation pour la série D est de 5 unités et pour la dispersion  $\beta$ - $\alpha$  de plus de 1 unité.

*Semicarbazone de l' $\alpha$ -benzoylcyclopentanone.* — Traitée par de la semicarbazide en solution acétique ou alcoolique, l' $\alpha$ -benzoylcyclopentanone donne naissance à une *disemicarbazone* se présentant sous la forme de petites aiguilles, insolubles dans l'éther, solubles dans l'alcool bouillant et fondant avec décomposition à 235° (point de fusion immédiat sur le bain de mercure).

*Analyse.* — Substance = 0^g,1695; CO² = 0^g,3446; H²O = 0^g,0944.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁴ H ¹⁸ O ² N ⁶ .
C .....	55,45	55,63
H .....	6,18	5,96

(1) Ed. BAUER, *Tèse Université de Nancy*, 1904, p. 113 et suiv.

*Action de l'isocyanate de phényle.* — L'isocyanate de phényle est sans action sur l' $\alpha$ -benzoylcyclopentanone, bien que cette dernière possède la fonction émol. On sait d'ailleurs que les dérivés émoliques ne réagissent que très difficilement sur l'isocyanate de phényle.

## CHAPITRE II.

### $\alpha$ -benzoylcyclohexanone.

#### I. — ACIDE $\epsilon$ -BENZOYLCAPROÏQUE.

Cet acide, obtenu avec des rendements de 10 à 13 pour 100 par l'action du chlorure de pimélyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium ⁽¹⁾, a déjà été préparé par MM. Kipping et Perkin par saponification de l'éther  $\alpha$ . $\omega$ -dibenzoylcaproïque ⁽²⁾.

Par cristallisation dans de l'eau bouillante, il constitue des paillettes nacrées, fondant à 85° ⁽³⁾.

*Oxime.* — Traité en solution alcoolique, à l'ébullition par le sel de Crismer, l'acide  $\epsilon$ -benzoylcaproïque donne une oxime qui cristallise, au sein de l'alcool, en aiguilles microscopiques, très solubles dans le benzène, et fondant à 74° ⁽⁴⁾.

*Semicarbazone.* — Elle s'obtient très facilement en chauffant une demi-heure au bain-marie l'acide  $\epsilon$ -benzoylcaproïque, en solution acétique, avec les quantités corres-

⁽¹⁾ Voir page 38.

⁽²⁾ KIPPING et PERKIN, *Soc.*, t. LV, 1889, p. 350.

⁽³⁾ KIPPING et PERKIN (*loc. cit.*) indiquent un point de fusion de 81°-82°.

⁽⁴⁾ KIPPING et PERKIN (*loc. cit.*) indiquent un point de fusion de 75°.

pondantes de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium. Par refroidissement, de sa solution alcoolique bouillante, elle se précipite en petites aiguilles, insolubles dans l'éther, peu solubles dans le benzène et l'alcool à froid, et fondant à 180°-181°.

*Analyse.* — Substance = 0^g,2254; CO² = 0^g,5000; H²O = 0^g,1438.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁴ H ¹⁹ O ³ N ³ .
C .....	60,50	60,65
H .....	7,08	6,86

Azote : Substance = 0^g,1132; azote = 15^{cm}³,3 à 25° sous 749^{mm} corr.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁴ H ¹⁹ O ³ N ³ .
N .....	15,26	15,16

*Éther méthylique.* — Cet éther se prépare avec des rendements quantitatifs en laissant reposer 24 heures une solution d'acide ε-benzoylcaproïque dans l'alcool méthylique, saturée à froid par de l'acide chlorhydrique gazeux. On obtient ainsi un liquide incolore, peu mobile, distillant de 202° à 204° sous 17^{mm} et se prenant par refroidissement en une masse cristalline fondant à 24°.

*Analyse.* — Substance = 0^g,2183; CO² = 0^g,5722; H²O = 0^g,1542.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁴ H ¹⁸ O ³ .
C .....	71,61	71,79
H .....	7,85	7,69

La *semicarbazone*, obtenue par l'action du chlorhydrate de semicarbazide et de l'acétate de sodium en milieu acétique sur l'ε-benzoylcaproate de méthyle, se présente, après cristallisation au sein de l'alcool, en aiguilles microscopiques, peu solubles dans l'éther, solubles dans le benzène bouillant et fondant sur le bain de mercure à 96° en un liquide trouble ne s'éclaircissant que vers 100°.

*Analyse.* — Substance = 0⁵,1123; CO² = 0⁶,3890; H²O = 0⁶,1722.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁵ H ²¹ O ³ N ³ .
C.....	61,67	61,85
H.....	7,25	7,21

*Éther éthylique.* — L'éther éthylique préparé dans les mêmes conditions et avec les mêmes rendements que l'éther méthylique, est une huile incolore, à odeur fraîche, et distillant de 199° à 200° sous 13^{mm}.

*Analyse.* — Substance = 0⁶,1527; CO² = 0⁶,4063; H²O = 0⁶,1131

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁵ H ²⁰ O ³ .
C.....	72,56	72,58
H.....	8,23	8,07

Sa semicarbazone cristallise au sein de l'alcool bouillant en petits cristaux dentelés, solubles dans l'acétone, peu solubles dans l'éther bouillant, solubles dans le benzène à chaud et fondant à 125°.

*Analyse.* — Substance = 0⁶,2221; CO² = 0⁶,5122; H²O = 0⁶,1573.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁶ H ²³ O ³ N ³ .
C.....	62,90	62,95
H.....	7,87	7,54

## II. — CYCLISATION DES ÉTHERS $\epsilon$ -BENZOYLCAPROÏQUES : $\alpha$ -BENZOYLCYCLOHEXANONE.

Cette cyclisation a été effectuée au moyen de l'amidure de sodium.

3⁶,5 d'éther éthylique ont été dissous dans 70⁶ d'éther anhydre ⁽¹⁾ et la solution a été additionnée de 3⁶,9 d'ami-

---

⁽¹⁾ On n'a pas avantage à remplacer l'éther par du benzène.

de sodium finement pulvérisé. Le dégagement d'ammoniac, qui commence déjà lentement à froid est plus rapide à l'ébullition. Au bout d'une heure, il se dégage ainsi  $\frac{4}{5}$  de molécule d'ammoniac par molécule d'éther cétonique, et il se dépose un abondant précipité jaune clair. Le produit de réaction est alors versé dans de l'eau glacée contenant une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour neutraliser la soude formée dans la réaction. La solution étherée surnageante, qui colore le perchlorure de fer en rouge sang, est ensuite lavée, décantée, séchée et évaporée. L'huile, qu'on obtient ainsi, laisse déposer assez rapidement des aiguilles incolores, mais ce n'est qu'au bout de quelques jours qu'elle se transforme entièrement en cristaux. Les cristaux ne donnent plus de coloration avec le perchlorure de fer, mais l'huile adhérente la donne toujours. Nous avons ainsi obtenu 17^g de ces cristaux qui, purifiés par cristallisation dans l'éther, se présentent en belles aiguilles fondant à 92°-93° et répondant à la formule  $C^{13}H^{14}O^2$ .

*Analyse.* — Substance = 0^g,1693;  $CO^2$  = 0^g,4778;  $H^2O$  = 0^g,1064.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $C^{13}H^{14}O^2$ .
C .....	76,97	77,23
H .....	6,98	6,93

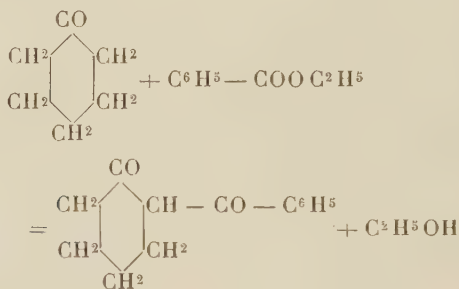
L'éther  $\epsilon$ -benzoylcaproïque s'est donc cyclisé de la même façon que l'éther  $\delta$ -benzoylvalérique, en donnant a forme érolique de l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone (benzoyl-1-oxy-2- $\Delta_1$ -cyclohexène) qui, contrairement à son homologue inférieure, est peu stable et se transpose assez rapidement en sa forme cétonique.

La cyclisation de l'éther méthylique de l'acide  $\epsilon$ -benzoylcaproïque se fait, dans les mêmes conditions et conduit exactement aux mêmes résultats.

*Autres préparations de l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone.*

Ayant besoin d'une certaine quantité de benzoylcyclohexanone et sa préparation en partant de l'acide pimélique étant très laborieuse et ne fournissant que de faibles rendements, nous avons cherché à l'obtenir par une méthode plus avantageuse.

1^o *Méthode de Claisen.* — Nous nous sommes d'abord adressé à la méthode de Claisen qui devait nous conduire au produit cherché par condensation de l'éther benzoïque avec la cyclohexanone en présence d'alcoolate ou d'amidure de sodium suivant l'équation



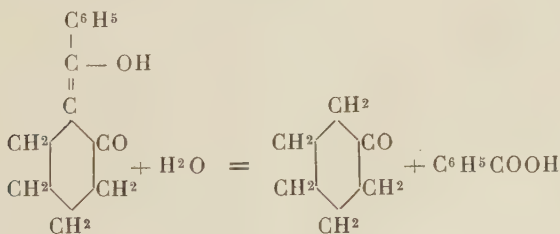
25^g de cyclohexanone ont été sodés avec 10^g d'amidure de sodium au sein de l'éther, puis on ajoute à la solution 38^g d'éther benzoïque. On remarque une légère réaction et la solution prend une teinte jaune. Après 2 heures d'ébullition le produit de réaction, refroidi à 0°, est versé dans le l'eau glacée additionnée d'acide chlorhydrique. La solution étherée donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge.

Après traitements appropriés, on régénère la majeure partie de la cyclohexanone employée, à côté de beaucoup d'acide benzoïque, d'un peu d'éther benzoïque et de 8^g d'un liquide épais, jaune, distillant de 170° à 210°

sous 15^{mm}. Cette huile a laissé déposer 1^g de benzoyl-cyclohexanone fondant à 92°, et les portions non cristallisées, agitées avec de l'acétate de cuivre à chaud, ont donné encore 1^g,5 du sel de cuivre du dérivé benzoylé. Enfin l'huile restante, qui ne donnait presque plus de coloration avec le perchlorure de fer et qui décolorait le brome, traitée par de l'hydroxylamine, nous a fourni une oxime fondant à 155°, identique à l'oxime de l' $\alpha$ -cyclohexylidène-cyclohexanone. Ce produit de condensation se forme toujours dans l'action de l'amidure de sodium sur la cyclohexanone (1).

En modifiant les conditions expérimentales, les résultats ne varient guère et l'on obtient toujours de la cyclohexanone, de l'acide benzoïque à côté de faibles quantités d' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone.

Le fait de ne jamais régénérer l'éther benzoïque, mais toujours l'acide benzoïque, même lorsqu'on opère à froid et dans des conditions où l'éther benzoïque n'est pas saponifiée, nous montre que le benzoate d'éthyle seconde se condense très probablement avec la cyclohexanone sodée. On peut admettre qu'il se forme dans cette réaction la forme énolique extracyclique de la benzoylcyclohexanone qui, dans les conditions expérimentales de sa préparation, s'hydrolyse en acide benzoïque et en cyclohexanone.



(1) A. HALLER et E. BAUER, *Comptes rendus Acad. des Sc.*, t. CLII, 1911, p. 557.

Une petite partie seulement de cette forme énolique extracyclique échappe à cette scission en prenant la forme cétonique qui, elle-même en présence d'alcalis, se transforme en la forme énolique intracyclique.

2° *Méthode Haller et Bauer.* — N'étant pas arrivé au résultat désiré par la méthode de Claisen, nous nous sommes adressé à l'action du chlorure de benzoyle sur la cyclohexanone sodée, méthode qui nous avait facilement conduit à des dérivés benzoylés dans la série des acétophénonnes sodées (¹).

Quand on fait réagir sur 1^{mol} de cyclohexanone sodée au sein de l'éther, 1^{mol} de chlorure de benzoyle, on observe une réaction violente. La première moitié du chlorure produit une coloration jaune, qui disparaît peu à peu lorsqu'on ajoute la seconde moitié. En versant ensuite le produit de la réaction dans de l'eau glacée et en le soumettant à des traitements appropriés, on obtient une huile qui est distillée d'abord à la pression ordinaire, puis sous pression réduite. En partant de 25^g de cyclohexanone nous avons ainsi obtenu : 1° 11^g de cyclohexanone régénérée; 2° un peu d'acide benzoïque; 3° quelques grammes d'une huile bouillant de 180° à 210° sous 15^{mm}, colorant le perchlorure de fer en rouge et qui, après repos, nous donna 2^g,5 de benzoylcyclohexanone pur ainsi que de l' $\alpha$ -cyclohexylidèncyclohexanone; 4° 10^g à 12^g d'une huile presque incolore, distillant de 240°-242° sous 16^{mm} et ne donnant pas de coloration avec le perchlorure de fer. En benzoylant la cyclohexanone vers 5°, les rendements en cette huile sont un peu supérieurs. L'analyse élémentaire lui assigne la formule  $C^{20}H^{18}O^3$  qui est celle d'un dérivé dibenzoylé de la cyclohexanone.

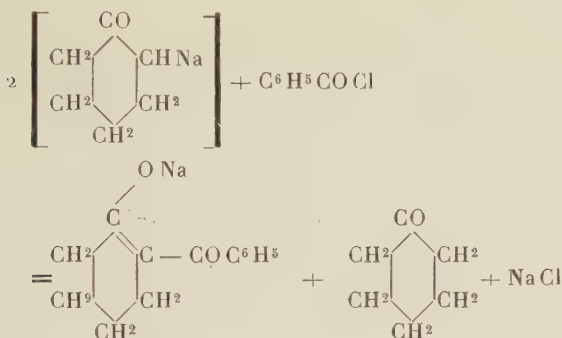
---

(¹) A. HALLER et Ed. BAUER, *Comptes rendus*, t. CLIII, 1911, p. 145.

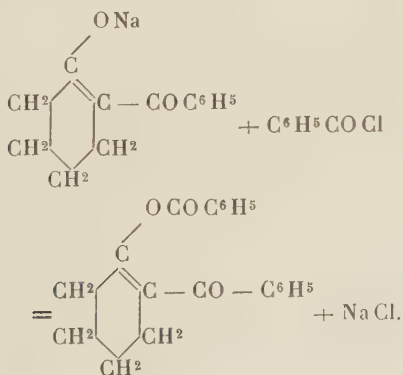
*Analyse.*— Substance = 0^g, 2395; CO² = 0^g, 6872; H²O = 0^g, 1273.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ²⁰ H ¹⁸ O ³ .
C .....	78,25	78,43
H .....	5,91	5,88

La benzoylation de la cyclohexanone doit donc s'effectuer en deux phases. La première moitié du chlorure de benzoyle réagit d'abord sur la cyclohexanone sodée pour donner le sel de sodium de l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone suivant l'équation



puis le reste du chlorure de benzoyle se fixe sur la benzoylcyclohexanone sodée suivant l'équation.



On peut en effet sensiblement limiter la réaction à la première phase.

En faisant réagir sur 1^{mol} de cyclohexanone sodée au sein de l'éther, 0^{mol},5 de chlorure de benzoyle et en maintenant la solution vers 5°-10°, on obtient un liquide tenant en suspension un abondant précipité jaune. Après décomposition par de l'eau glacée acidulée, nous avons obtenu, en partant de 45^g de cyclohexanone, 9^g de benzoylcyclohexanone pure, à côté de petites quantités de dibenzoylcyclohexanone, et nous avons régénéré environ 20^g de cyclohexanone.

La propriété que possède la dibenzoylcyclohexanone de donner sous l'influence des alcalis à chaud, de l'acide  $\epsilon$ -benzoylcaproïque, nous permet de modifier encore plus avantageusement la préparation de l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone en passant par cet acide cétonique.

Le mode opératoire est le suivant : La benzylation de la cyclohexanone sodée se fait comme nous l'avons indiqué pour la préparation du dérivé dibenzoylé. L'opération terminée, on peut encore ajouter successivement 0^{mol},5 d'amidure de sodium et 0^{mol},5 de chlorure de benzoyle afin de faire entrer en réaction la demi-molécule de cyclohexanone mise en liberté dans la première opération. Après décomposition du produit de réaction par de l'eau et régénération de la cyclohexanone non entrée en réaction, l'huile restante est traitée par de la potasse alcoolique bouillante. Dans ces conditions les dérivés mono et dibenzoylé de la cyclohexanone sont transformés en un mélange d'acide benzoïque et d'acide  $\epsilon$ -benzoylcaproïque facile à séparer des produits neutres insaponifiables. Ce mélange d'acides est alors éthérifié par dissolution dans de l'alcool absolu saturé d'acide chlorhydrique et les éthers, séparés par fractionnement sous pression réduite. Enfin l'éther  $\epsilon$ -benzoylcaproïque est cyclisé par l'amidure de sodium comme nous l'avons indiqué plus haut.

En partant de 50^g de cyclohexanone, nous avons ainsi obtenu 44^g de  $\epsilon$ -benzoylcaproate d'éthyle et 13^g de cyclohexanone régénérée, ce qui fait un rendement d'environ 50 pour 100 de la théorie.

### III. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L' $\alpha$ -BENZOYLCYCLOHEXANONE.

L' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone cristallise au sein de l'éther ou par refroidissement de sa solution alcoolique bouillante, en aiguilles, solubles dans le benzène, le chloroforme et l'acétone, insolubles dans l'éther de pétrole et fondant à 92°-93°.

*Réfraction moléculaire.* — Sa réfraction a été prise en solution dans l'alcool absolu et dans le toluène.

I. Une solution alcoolique ⁽¹⁾ contenant 2,567 pour 100 de substance avait une densité  $d_4^{24,8} = 0,79246$ .

	$\alpha$ .	D.	$\beta$ .	$\beta - \alpha$ .
Indice de réfraction de cette solution à 24°, 8.....	1,36398	1,36583	1,37011	»
Réfract. spécifique du corps dissous.....	0,2918	0,2953	0,3031	»
Réfraction moléculaire du corps dissous,.....	58,94	59,65	61,22	2,28

II. Une solution alcoolique ⁽¹⁾ contenant 2,835 pour 100 de substance avait une densité  $d_4^{24,85} = 0,79314$ .

	$\alpha$ .	D.	$\beta$ .	$\beta - \alpha$ .
Indice de réfraction de cette solution à 24°, 85.....	1,36440	1,36617	1,37045	»
Réfract. spécifique du corps dissous.....	0,2935	0,2952	0,3019	»
Réfraction moléculaire du corps dissous.....	59,28	59,64	60,99	1,71

(1) Voir les constantes de l'alcool, page 59.

III. Une solution toluénique ⁽¹⁾ contenant 8,002 pour 100 de substance avait une densité  $d_4^{25} = 0,87755$ .

	$\alpha$ .	D.	$\beta$ .	$\beta - \alpha$ .
Indice de réfraction de la solution à 25°.....	1,49530	1,49974	1,51120	»
Réfract. spécifique du corps dissous.....	0,2871	0,2892	0,2934	»
Réfraction moléculaire du corps dissous.....	57,99	58,41	59,28	1,29

IV. Une solution toluénique ⁽¹⁾ contenant 3,607 pour 100 de substance avait une densité  $d_4^{25} = 0,86796$ .

	$\alpha$ .	D.	$\beta$ .	$\beta - \alpha$ .
Indice de réfraction de la solution à 25°.....	1,49290	1,49733	1,50867	»
Réfract. spécifique du corps dissous.....	0,28693	0,2891	0,2937	»
Réfraction moléculaire du corps dissous.....	57,96	58,40	59,34	1,38

Le Tableau suivant contient les réfractions et dispersions moléculaires (M) de la benzoylcyclohexanone en solution alcoolique et toluénique, ainsi que les réfractions théoriques pour les formes cétonique ( $C^{13}H^{14}O^2F^3$ ) et énolique ( $C^{13}H^{14}O^2O'F^4$ ).

	$\alpha$ .	D.	$\beta$ .	$\beta - \alpha$ .
M moyenne (alcool)....	59,11	59,65	61,11	2,00
M moyenne (toluène)...	57,98	58,40	59,31	1,33
M calculé pour la cétone.	56,10	56,45	57,27	1,17
M calculé pour l'énole...	57,12	57,50	58,37	1,26

Nous remarquons qu'ici encore, l'alcool exalte la réfraction d'une unité environ. Les exaltations par rapport aux réfractions théoriques pour les formes cétonique et énolique, sont cependant beaucoup plus faibles que pour l' $\alpha$ -benzoylcyclopentanone. Les benzoylcyclopentanone

---

(1) Voir les constantes du toluène, page 9.

et hexanone ne sont, en effet, pas des homologues au point de vue de la réfraction :

	$\alpha$ .	D.	$\beta$ .	$\beta - \alpha$ .
Benzoylcyclohexanone (toluène)..	57,98	58,40	59,31	1,33
Benzoylcyclopentanone (toluène)..	56,83	57,88	60,34	3,51
Différence .....	+1,15	+0,52	-1,03	-2,18
Théorie pour $\text{CH}^2$ .....	+4,60	+4,62	+4,67	+0,07

De ces données réfractométriques il ressort nettement que ces deux produits ne peuvent pas avoir une constitution chimique semblable. Les conclusions auxquelles nous ont amené l'étude de leurs propriétés chimiques, à savoir l'attribution de la forme cétonique à la benzoylcyclohexanone et de la forme énolique à la benzoylcyclopentanone, sont absolument en accord avec les résultats réfractométriques que nous venons d'exposer.

#### PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE L' $\alpha$ -BENZOYLCYCLOHEXANONE.

*Sel de cuivre.* — L' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone ne précipite pas une solution aqueuse ou alcoolique d'acétate de cuivre, à froid. A chaud, on remarque un commencement de précipitation vers 60° et la précipitation devient rapide à l'ébullition. Le sel cuivrique ainsi obtenu est une poudre cristalline d'un gris vert, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool, un peu plus soluble dans l'acétone bouillante en donnant une solution vert-émeraude qui, par refroidissement, laisse déposer des petites aiguilles miroitantes du sel de cuivre.

*Analyse.* — Substance = 0^g,4408; Cu O = 0^g,0917.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $(\text{C}^{13}\text{H}^{13}\text{O}^2)^2\text{Cu}$ .
Cu.....	13,60	13,64

La benzoylcyclohexanone énolique, immédiatement après sa régénération de sa solution sodique par les acides,

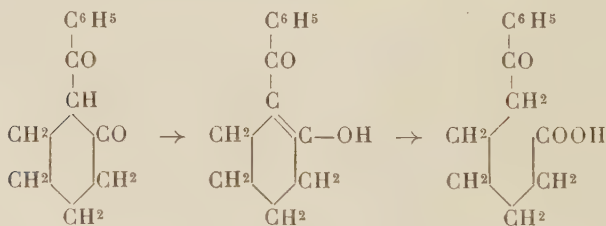
précipite à *froid* la solution aqueuse d'acétate de cuivre, en donnant un sel de cuivre identique à celui obtenu en partant de la forme cétonique.

*Analyse.* — Substance = 0^g,3500; Cu O = 0^g,0600.

	Trouvé.
Cu pour 100.....	13,63

*Action des alcalis sur l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone.* — La benzoylcyclohexanone se dissout peu à peu dans la soude aqueuse à froid en donnant une solution jaune du sel de sodium de sa forme énolique. Lentement à froid, rapidement à chaud, cette solution se décolore et les acides en régénèrent alors de l'acide  $\epsilon$ -benzoylcaproïque fondant à 85°. En opérant en milieu hydro-alcoolique, cette transformation est plus rapide encore.

Cette réaction nous montre que, sous l'influence hydrolysante des alcalis, l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone prend la forme énolique qui subit une scission, très probablement à l'endroit de la double liaison, pour donner de l'acide  $\epsilon$ -benzoylcaproïque. Le groupe cétonique qui s'énolise serait donc le groupe intracyclique comme pour l' $\alpha$ -benzoylcyclopentanone.



*Dans l'étude des dérivés de l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone nous admettons que cette dicétone réagit sous sa forme dicétonique ou sous sa forme énolique intracyclique. Toutefois nous ferons remarquer que cette énolisation intracyclique n'est pas rigoureusement démontrée.*

DÉRIVÉS DE L' $\alpha$ -BENZOYLCYCLOHEXANONE.*Éther benzoïque du benzoyl-1-oxy-2- $\Delta_1$ -cyclohexène.*

La dibenzoylcyclohexanone, que nous avons obtenue dans l'action du chlorure de benzoyle sur la cyclohexanone sodée sous la forme d'une huile très épaisse, distillant de  $240^{\circ}$  à  $242^{\circ}$  sous  $16^{\text{mm}}$ , s'est prise peu à peu en une masse cristalline. Ces cristaux, très solubles dans presque tous les solvants organiques, sauf dans l'éther de pétrole, se déposent au sein de ce solvant en gros prismes incolores, fondant à  $46^{\circ}$ .

*Action de la potasse alcoolique.* — Sous l'action de la potasse alcoolique à 5 pour 100, la dibenzoylcyclohexanone donne une solution qui, peu à peu, devient jaune et qui renferme alors du sel de sodium de l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone énoïque. En portant la solution à l'ébullition, la coloration disparaît entièrement et, en étendant la solution avec de l'eau, elle reste entièrement limpide. Sursaturée avec de l'acide chlorhydrique, elle précipite un mélange d'acide  $\epsilon$ -benzoylvalérique et d'acide benzoïque.

La dibenzoylcyclohexanone est donc entièrement saponifiable par de la potasse alcoolique avec élimination d'un des groupes benzoyls.

*Action de l'alcoolate de sodium.* —  $18^{\text{g}}$  de dibenzoylcyclohexanone, dissous dans  $50^{\text{g}}$  d'alcool absolu, ont été additionnés d'une solution de  $2^{\text{g}},7$  de sodium dans  $50^{\text{g}}$  d'alcool à  $95^{\circ}$ . La solution prend une teinte jaune et il faut refroidir pour que la température ne dépasse pas  $35^{\circ}$ . Il se dépose peu à peu des cristaux et après 6 heures de repos, nous avons versé la solution alcoolique dans de l'eau glacée et nous avons épuisé à l'éther le liquide trouble

ainsi obtenu. Dans cette solution étherée nous avons isolé : 1° 3^g,5 d'*éther benzoïque* bouillant de 105° à 110° sous 20^{mm} et de 206° à 212° à la pression ordinaire, caractérisé par sa saponification; 2° 2^g d'une huile bouillant de 185° à 200° sous 20^{mm} et donnant une coloration rouge avec le perchlorure de fer. Cette huile fournit par saponification de l'acide  $\epsilon$ -benzoylcaproïque et, traitée par la semicarbazide en solution alcoolique, elle se transforme en un mélange de deux produits, l'un fondant à 125°, identifié avec la semicarbazone de l'éther  $\epsilon$ -benzoylcaproïque, l'autre fondant à 164°, identique au produit de l'action de la semicarbazide sur l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone (1). Nous nous trouvons donc en présence d'un mélange d'*éther  $\epsilon$ -benzoylcaproïque* et d' *$\alpha$ -benzoylcyclohexanone*.

Enfin, par précipitation de la solution alcaline au moyen de l'acide chlorhydrique, nous avons obtenu un mélange d'*acide benzoïque* et d'*acide  $\epsilon$ -benzoylvalérique* que nous avons éthérifié. Le fractionnement de ces derniers nous a donné 6^g d'*éther benzoïque* et 9^g,5 d'*éther  $\epsilon$ -benzoylcaproïque*.

Dans cette réaction l'alcoolate de sodium a donc réagi à la fois comme agent d'hydrolyse et d'éthérification.

*Alcoolise.* — Les expériences précédentes n'élucident pas entièrement la formule de constitution du dérivé dibenzoylé de la cyclohexanone. Les deux groupes benzoyls peuvent être fixés sur le même atome de carbone ou l'un de ces groupes peut être uni à l'oxygène énoïque de la benzoylcyclohexanone énoisée. Dans le premier cas nous nous trouverions en présence de l' $\alpha$ -dibenzoylcyclohexanone; dans le second cas, d'un éther benzoïque du benzoyl-1-oxy-2- $\Delta_2$  cyclohexène qui, soumis à l'alcoo-

---

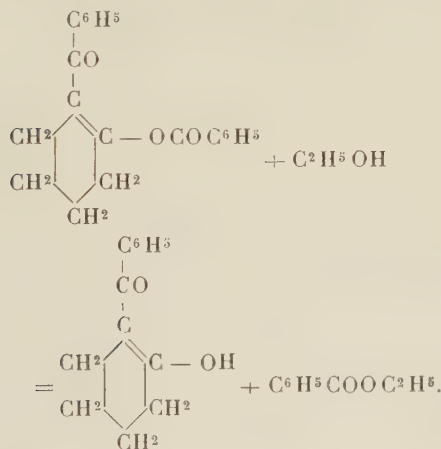
(1) Voir page 91.

lyse ⁽¹⁾, devait se dédoubler en éther benzoïque et en benzoyl-1-oxy-2- $\Delta_2$ -cyclohexène.

Une solution de 10^g de dibenzoylcyclohexanone dans 100^g d'alcool absolu, dans lequel on avait fait passer quelques bulles d'acide chlorhydrique sec, a été portée à l'ébullition pendant 20 heures. Le liquide fut ensuite versé dans de l'eau et épuisé à l'éther. Cette solution éthérée, convenablement lavée, nous a donné à la distillation : 1^o 1^g,8 d'éther benzoïque (100^o-110^o sous 20^{mm}); 2^o 2^g d'une huile distillant de 180^o à 220^o sous 20^{mm}, colorant le perchlorure de fer en rouge et qui, après un long repos, a laissé déposer 1^g,3 d' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone pur; 3^o 5^g de dibenzoylcyclohexanone régénérée fondant à 46^o.

L'alcoolyse n'a donc pas été complète, mais nous montre cependant que la *dibenzoylcyclohexanone* fondant à 46^o possède la constitution d'un éther benzoïque de la forme énolique de l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone (benzoate du benzoyl-1-oxy-2- $\Delta_1$ -cyclohexène).

Cette réaction peut se traduire par l'équation



(1) A. HALLER, *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. CXLIII, 1906, p. 657; t. CXLIV, 1907, p. 462; t. CXLVI, 1908, p. 259. La

*Action de l'hydroxylamine.* — Cette constitution est encore confirmée par l'action de l'hydroxylamine (sel de Crismer) sur la dibenzoylcyclohexanone, car dans cette réaction nous avons obtenu un produit fondant à  $67^{\circ}$  identique à celui qu'on obtient en faisant réagir le sel de Crismer (1) sur l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone. L'hydroxylamine, qui a saponifié le groupe éther-benzoïque, n'aurait pas aussi facilement éliminé un groupe benzoyl fixé sur  $1^{\text{at}}$  de carbone.

*Éther acétique du benzoyl-1-oxy-2- $\Delta_1$ -cyclohexène.*

L' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone se dissout sans altération dans l'anhydride acétique bouillant. Par contre, en chauffant cette solution sous pression, il y a réaction.

3^g de benzoylcyclohexanone, dissous dans 10^g d'anhydride acétique, ont été chauffés en tube scellé pendant 4 heures à  $175^{\circ}$ . On obtient ainsi une liqueur légèrement brune qui, par distillation, fournit une huile très légèrement jaune ne donnant pas de coloration avec du perchlorure de fer et bouillant de  $197^{\circ}$  à  $200^{\circ}$  sous 20^{mm} sans laisser de résidu.

*Analyse.* — Substance = 0^g,2185; CO² = 0^g,5918; H²O = 0^g,1356.

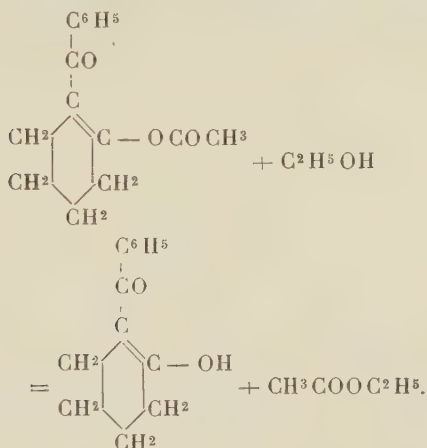
	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹³ H ¹⁶ O ³ .
C .....	73,86	73,8
H .....	6,89	6,6

*Alcoololyse.* — 1^g de cet éther acétique a été dissous dans 20^{cm³} d'alcool absolu dans lequel on avait fait passer

méthode d'alcoololyse de M. Haller, constitue dans certains cas, une véritable méthode de caractérisation de la fonction éther-sel.

(1) Voir page 81.

quelques bulles d'acide chlorhydrique et cette solution a été chauffée 12 heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant. La solution sentait alors très nettement l'éther acétique et donnait une coloration rouge avec du perchlorure de fer. Après évaporation, elle donna une huile qui laissa lentement déposer des cristaux d' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone fondant à  $92^{\circ}$ . Cet éther acétique a donc bien la constitution d'un éther du benzoyl-1-oxy-2- $\Delta_1$ -cyclohexène et cette alcoolyse est traduite par l'équation



*Action de l'hydroxylamine sur l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone.*

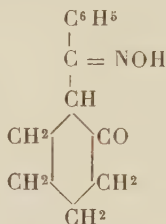
Lorsqu'on fait réagir en solution alcoolique, à  $0^{\circ}$ ,  $1^{\text{mol}}$  d'hydroxylamine sur  $1^{\text{mol}}$  de benzoylcyclohexanone, on remarque, au bout de peu de temps, la formation d'un dépôt de prismes brillants, présentant, par projection sur le bain de mercure, un point de fusion immédiat de  $115^{\circ}$ . Chauffés lentement, ils commencent déjà à fondre à  $100^{\circ}$ . On ne peut faire cristalliser ce produit sans altération dans l'alcool. Par refroidissement de la solution alcoolique, le produit fondant à  $115^{\circ}$  se précipite et, dans les eaux mères alcooliques, on trouve un composé fondant à  $67^{\circ}$ .

*Analyse du produit fondant à 115°.* — Substance = 0^g,2042; CO² = 0^g,5879; H²O = 0^g,1228.

Dosage d'azote : Substance = 0^g,1000; azote recueilli = 6^{cm}³, 0 à 22° sous 760^{mm}.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹³ H ¹³ ON.
C.....	78,52	78,40
H.....	6,68	6,53
N.....	6,95	7,00

Nous nous trouvons donc en présence de la monoxime de l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone à laquelle nous attribuons la formule d'une oxime extracyclique.



Même en présence d'un large excès d'hydroxylamine, nous n'avons pas obtenu de dioxime.

Par l'action du sel de Crismer en solution alcoolique bouillante, on n'obtient plus l'oxime fondant à 115°, mais un anhydre interne de cette oxime, fondant à 67°. C'est ce même composé que nous avons déjà obtenu en faisant cristalliser l'oxime vraie dans l'alcool. Il se prépare très facilement en faisant bouillir quelques instants une solution de l'oxime dans l'acide acétique. En étendant la solution avec de l'eau, l'anhydride de l'oxime se précipite cristallisé et parfaitement pur. C'est également ce produit qu'on obtient en faisant réagir le sel de Crismer sur l'éther benzoïque de la forme énolique de l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone ⁽¹⁾ et par l'action de l'isocyanate de phényle sur l'oxime en solution dans l'éther de pétrole.

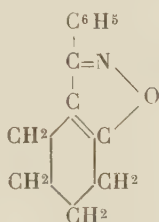
(1) Voir page 78.

*Analyse.*—Substance = 0^g,1377; CO² = 0^g,3640; H²O = 0^g,0878.

Dosage d'azote : Substance = 0^g,1388; azote = 8^{cm}³,0 à 24° sous 759^{mm} corr.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹³ H ¹⁵ O ² N.
C.....	71,88	71,89
H.....	7,08	6,91
N.....	6,62	6,45

L'anhydride interne de l'oxime de l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone, auquel nous pouvons attribuer la formule de l'isoxazol suivant



se présente sous la forme de gros prismes, de couleur légèrement ambrée, solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène et l'acétone, très peu solubles dans l'éther de pétrole et fondant nettement à 67°.

*Action de la phénylhydrazine sur l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone.*

Lorsqu'on ajoute de la phénylhydrazine à une solution alcoolique de benzoylcyclohexanone ⁽¹⁾ maintenue à 0°, il se produit une coloration jaune et, au bout de peu de temps, il se précipite des aiguilles incolores fondant vers 140°.

*Analyse.*—Substance = 0^g,1798; CO² = 0^g,5190; H²O = 0^g,1085.

Dosage d'azote : Substance = 0^g,1005; azote = 8^{cm}³,6 à 23° sous 758^{mm}.

---

⁽¹⁾ On peut opérer sur une solution alcoolique tenant en suspension la dicétone. Aussitôt qu'on ajoute la phénylhydrazine, le dérivé benzoylé entre en solution.

	Trouvé pour 100.	Théorie C ¹⁹ H ²⁰ ON ² .
C.....	78,72	78,08
H.....	6,77	6,84
N.....	9,84	9,59

La composition centésimale est très voisine de celle d'une monophénylhydrazone. Il nous a été impossible de purifier ce produit, car il se déshydrate avec une très grande facilité.

La phénylhydrazone de l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone constitue de belles aiguilles incolores fondant à 140° par projection sur le bain de mercure, en dégageant des bulles gazeuses (vapeur d'eau). Le produit, resolidifié, fond à 110°, point de fusion de l'anhydride de la phénylhydrazone.

Cet anhydride interne se trouve également dans la solution alcoolique mère provenant de la préparation de la phénylhydrazone. On l'obtient encore, quantitativement, en faisant réagir à chaud la phénylhydrazine sur l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone en solution dans l'alcool ou en faisant bouillir quelque temps une solution alcoolique de la phénylhydrazone.

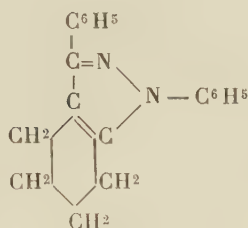
*Analyse de l'anhydride interne.* — Substance = 0^g,1844; CO² = 0^g,5620; H²O = 0^g,1124.

Dosage d'azote : Substance = 0^g,1367; azote = 12^{cm}³,1 à 22° sous 759^{mm} corr.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁹ H ¹⁸ N ² .
C.....	83,12	83,21
H.....	6,77	6,57
N.....	10,24	10,22

L'anhydride interne de la phénylhydrazone de l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone, qui est un dérivé du diphenyl-1.3-

pyrazol



cristallise par évaporation de sa solution alcoolique en beaux prismes jaunes assez solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène, très peu solubles dans l'éther de pétrole, fondant nettement à  $111^{\circ},5$ .

*Action de l'hydrazine sur l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone.*

Lorsqu'on ajoute à de la benzoylcyclohexanone, en suspension dans un peu d'alcool, une solution d'hydrate d'hydrazine, il se produit un léger échauffement, la dicé-tone entre en solution et, presque aussitôt, il se précipite des cristaux incolores, qui, essorés et après cristallisation dans l'éther, fondent à  $133^{\circ}$ .

*Analyse.*— Substance =  $0,1103$ ;  $\text{CO}^2 = 0,3199$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,0700$ .

Dosage d'azote : Substance =  $0,0885$ ; azote =  $10^{\text{cm}^3},8$  à  $13^{\circ}$  sous  $749^{\text{mm}},5$ .

	Trouvé pour 100.	Théorie pour $\text{C}^{13}\text{H}^{14}\text{N}^2$ .
C. ....	79,09	78,79
H. ....	7,04	7,07
N. ....	14,17	14,14

Ce composé s'est donc formé par condensation d'une molécule du dérivé benzoylé et d'une molécule d'hydrazine avec départ de  $2^{\text{mol}}$  d'eau.

Il se présente, après cristallisation dans l'éther, en très longues aiguilles filiformes, flexibles, juxtaposées et formant une masse présentant la texture de l'amiante. Il est

soluble dans le benzène et l'acétone et entre assez facilement en solution dans l'alcool bouillant. Cette solution fournit, par évaporation, de gros prismes transparents, ayant un point de fusion immédiat de  $80^{\circ}$  (sur le bain de mercure) et possédant la composition du corps primitif ayant fixé  $0^{\text{mol}},5$  d'alcool de cristallisation.

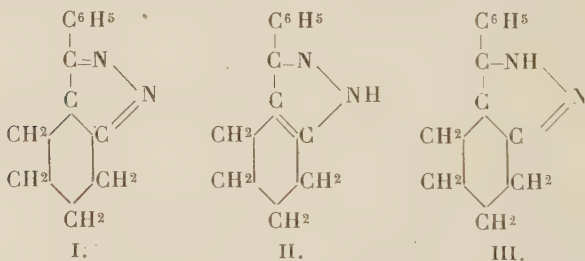
*Analyses.*

- I. Substance =  $0^{\text{g}},1790$ ;  $\text{CO}^2 = 0^{\text{g}},4995$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0^{\text{g}},1042$ .  
 II. Substance =  $0^{\text{g}},1772$ ;  $\text{CO}^2 = 0^{\text{g}},4942$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0^{\text{g}},1245$ .

	Trouvé pour 100.		Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{14}\text{N}^2 + \frac{1}{2}\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ .
	I.	II.	
C.....	77,10	76,06	76,02
H.....	7,77	7,79	7,69

Exposé à l'air et plus rapidement sous pression réduite, le composé fondant à  $80^{\circ}$  perd son alcool de cristallisation et se transforme en le produit fondant à  $133^{\circ}$ . Cette même transformation s'obtient par simple dissolution dans l'éther.

Nous pouvons attribuer au composé fondant à  $133^{\circ}$  l'une des trois formules de constitution suivantes :



Les formules II et III dérivent, la première de la forme énolique intracyclique, la seconde de la forme énolique extracyclique de l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone; la formule I dérive de la dicétone. La formule III est peu probable,

car nous avons admis que le benzoylcyclohexanone ne présentait pas de tendance à l'énolisation extracyclique. Des deux formules I et II, qui représentent des dérivés *isopyrazolique* et *pyrazolique*, la formule II paraît la plus probable, ainsi que nous allons le voir en étudiant les propriétés de ce composé.

*Picrate.* — Quand on mélange une solution alcoolique bouillante du pyrazol avec une solution équimoléculaire d'acide picrique, on obtient, par refroidissement, une précipitation de fines aiguilles jaunes qui, essorées et purifiées par cristallisation dans l'alcool bouillant, fondent très nettement à 180°-181°.

*Analyse.* — Substance = 0^g,1063; azote = 15^{cm}³,2 à 12° sous 762^{mm},5.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁹ H ¹¹ O ³ N ⁵ .
N .....	16,6	16,4

Le picrate du pyrazol est un corps très stable ne présentant aucune tendance à la dissociation. Il est d'un jaune franc, un peu plus intense que celui de l'acide picrique. Il est peu soluble dans le benzène, le chloroforme et l'acétone à froid, un peu plus soluble à chaud dans ces solvants, presque insoluble dans l'éther bouillant.

*Chlorhydrate.* — Le dérivé pyrazolique de l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone ne paraît guère soluble dans l'acide chlorhydrique concentré ou dilué, ni à froid, ni à chaud. Cependant, très finement pulvérisé par broyage sous l'eau ou, mieux encore, en cristaux très fins obtenus par addition d'eau à sa solution alcoolique, il se dissout instantanément dans l'acide chlorhydrique étendu pour donner une solution limpide, d'où les alcalis précipitent la base inaltérée. Cette solution chlorhydrique n'a cependant qu'une existence éphémère. Assez rapidement, lorsqu'elle est concentrée, au bout de quelques jours seulement, lors-

qu'elle est très diluée, elle laisse déposer des cristaux miroitants d'un chlorhydrate insoluble dans l'eau ⁽¹⁾. Ce même chlorhydrate s'obtient encore en ajoutant de l'acide chlorhydrique à une solution alcoolique du pyrazol. Il se précipite dans ces conditions en beaux primes fondant. à 205°-220° avec déc.

*Analyse.* — 0^g,3000 de substance traitée par de la potasse alcoolique ont donné une solution précipitant 12^{cm}³,7 d'une liqueur d'AgNO³  $\frac{N}{10}$ .

	Trouvé pour 100.	Théorie par C ¹³ H ¹⁵ N ² Cl.
Cl.....	15,02	15,14

Ce chlorhydrate n'est plus soluble, ni dans l'eau, ni dans l'acide chlorhydrique à froid. Traité par de la potasse alcoolique, il régénère cependant encore la base pyrazolique fondant à 133°.

Par ébullition avec de l'eau, il entre partiellement en solution, la liqueur prend une réaction acide, et il reste un léger résidu de la base. L'eau bouillante transforme donc le chlorhydrate insoluble en chlorhydrate soluble qui s'hydrolyse partiellement. En chauffant le chlorhydrate insoluble avec de l'acide chlorhydrique, on arrive, en supprimant ainsi l'hydrolyse, à le dissoudre totalement. Cette solution, après un repos assez long repos, laisse à nouveau déposer le chlorhydrate insoluble.

Lorsqu'on fait bouillir le chlorhydrate insoluble avec de l'acide chlorhydrique concentré, il entre en solution et, par refroidissement, il se précipite de fines aiguilles qui, essorées et séchées sur une plaque poreuse, ont encore la composition d'un chlorhydrate du pyrazol, mais ce chlorhydrate, fraîchement préparé, est *entièrement soluble* dans l'eau à froid.

---

⁽¹⁾ Cette précipitation est retardée par un trop grand excès d'acide chlorhydrique.

*Analyse.* — 0^g,3631 de substance traitée par de la potasse alcoolique ont donné une solution précipitant 15^{cm}³,5 d'une liqueur d'AgNO³ à  $\frac{N}{10}$ .

	Trouvé.	Théorie.
Cl pour 100.....	15,15	15,14

Après un repos d'un jour, il se retransforme intégralement à nouveau en chlorhydrate insoluble. Ce chlorhydrate soluble représente très probablement le chlorhydrate vrai de la base pyrazolique.

La solution aqueuse, légèrement acide, obtenue par ébullition du chlorhydrate insoluble avec de l'eau ou par dissolution du chlorhydrate soluble, a les mêmes propriétés que la solution obtenue en traitant la base, fraîchement préparée, par une quantité insuffisante d'acide chlorhydrique pour la dissoudre complètement. Elle donne avec de l'acide picrique un précipité volumineux du picrate déjà étudié fondant à 181° et avec le chlorure de platine, un précipité d'un chloroplatinate qui cristallise par refroidissement de sa solution alcoolique en feuillets orangés. Ce chloroplatinate, desséché à 120° pendant 6 heures, présente la composition anormale Pt Cl⁶ H² (C¹³H¹⁴N²)⁴.

#### *Analyses.*

Platine : I. Substance = 0^g,2480; Pt = 0^g,0394. — II. Substance = 0^g,4058; Pt = 0^g,0653.

Azote : Substance = 0^g,2126; N = 16^{cm}³,9 à 18° sous 755^{mm} corr.

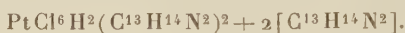
Chlore : 0^g,3612 de substance traité par de l'alcoolate de sodium ont donné une solution correspondant à 18^{cm}³,5 de AgNO³  $\frac{N}{10}$  ⁽¹⁾.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour Pt Cl ⁶ H ² (C ¹³ H ¹⁴ N ² ) ⁴ .
Pt { I.....	15,95	16,12
II.....	16,09	»
N.....	9,27	9,33
Cl.....	18,17	17,74

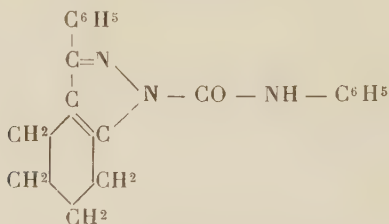
(1) Méthode de Wallesch, *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, t. XIV, 1881, p. 753.

Par l'action de la potasse alcoolique à chaud, sur ce chloroplatinate, on peut facilement régénérer la base inaltérée. En dissolvant ce sel de platine dans de l'acide chlorhydrique étendu à froid, on obtient une solution jaune, d'où les alcalis précipitent intégralement la base pyrazolique.

Il est donc probable que, dans ce produit, l'acide chloroplatinique est neutralisé par deux molécules de base et que le chloroplatinate ainsi formé cristallise avec deux nouvelles molécules de la base, en sorte que sa formule serait ⁽¹⁾



*Action de l'isocyanate de phényle.* — L'isocyanate de phényle réagit à froid sur la solution étherée du pyrazol en donnant le phénylcarbamyipyrazol



⁽¹⁾ Le 3.5-diphénylpyrazol, obtenu par l'action de l'hydrate d'hydrogène sur le dibenzoylméthane, donne un chlorhydrate qui, suivant qu'on le fait cristalliser dans l'alcool ou dans l'alcool chlorhydrique, se présente sous deux formes cristallines très différentes, mais de propriétés à peu près semblables (*Wislicenus, Ann. Lieb.*, t. 308, 1899, p. 258), ce qui le rapproche en quelque sorte du cas du pyrazol de l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone. Traité par du chlorure de platine en solution hydroalcoolique, il donne cependant naissance à un chloroplatinate normal  $\text{PtCl}^6\text{H}^2[\text{C}^{15}\text{H}^{12}\text{N}^2]^2$ .

*Analyse.* — Substance = 0^g,3961; Pt = 0^g,0894.

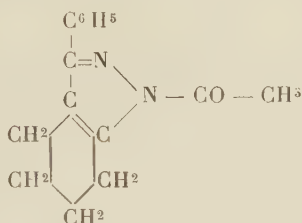
	Trouvé pour 100.	Théorie pour $\text{PtCl}^6\text{H}^2[\text{C}^{15}\text{H}^{12}\text{N}^2]^2$ .
Pt.....	22,6	22,8

Ce dérivé se présente sous la forme de petites aiguilles, peu solubles dans l'éther de pétrole, solubles dans l'alcool et l'éther et fondant à 115°-116°.

*Analyse.*— Substance = 0^g,1627; CO² = 0^g,4515; H²O = 0^g,0909.  
Azote : Substance = 0^g,1115; N = 13cm³,4 à 22° sous 742^{mm},5.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ²⁰ H ¹⁹ ON ³ .
C .....	75,68	75,71
H .....	6,21	5,99
N .....	13,58	13,25

*Action de l'anhydride acétique.* — Le dérivé acétylé du pyrazol



s'obtient quantitativement en portant quelques instants à l'ébullition une solution du pyrazol dans l'anhydride acétique. En étendant cette solution avec de l'eau, il se précipite une huile, qui ne tarde pas à cristalliser. Par évaporation de la solution de ces cristaux dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, on obtient le dérivé acétylé en tables hexagonales, solubles dans l'éther, l'alcool et le benzène et fondant à 68°₅.

*Analyse.*— Substance = 0^g,1372; CO² = 0^g,3765; H²O = 0^g,0812.  
Azote : Substance = 0^g,1002; N = 10cm³,3 à 21° sous 756^{mm}.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁵ H ¹⁶ ON ² .
C .....	74,85	75,00
H .....	6,82	6,67
N .....	11,86	11,67

*Action des dérivés organomagnésiens.* — Les dérivés organomagnésiens réagissent sur le pyrazol en donnant naissance au carbure correspondant au dérivé magnésien, avec régénération de la base.

$\text{I}^{\text{S}}, 29$  du pyrazol ont été ajoutés à une solution étherée d'éthylbromure de magnésium. Il se dégage aussitôt  $124^{\text{cm}^3}$  d'éthane et en traitant la solution étherée par l'eau, on régénère la base inaltérée. La théorie exige un dégagement de  $146^{\text{cm}^3}$  d'éthane.

Dans toutes les réactions que nous venons d'étudier, le produit  $\text{C}^{\text{I}^3}\text{H}^{\text{I}^4}\text{N}^2$  se comporte donc comme un pyrazol vrai [(formule II ⁽¹⁾)] et non comme un isopyrazol (formule I).

*Action de la semicarbazide sur l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone.*

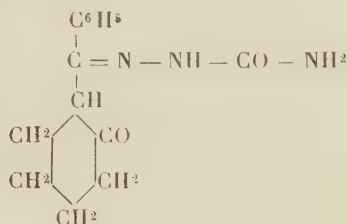
L'action de la semicarbazide sur l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone nous a conduit à des produits très différents, suivant les conditions où l'on opère.

*Action de la semicarbazide en solution alcoolique.* — Lorsqu'on mélange une solution alcoolique de benzoylcyclohexanone avec une solution alcoolique équimoléculaire de semicarbazide, en maintenant la température à  $15^{\circ}$ , on observe, au bout de quelques heures, la formation d'un dépôt de belles aiguilles présentant un point de fusion peu net, situé entre  $210^{\circ}$  et  $220^{\circ}$ . En précipitant par de l'eau la liqueur mère, on obtient une nouvelle portion du produit fondant vers  $220^{\circ}$  mélangé d'une autre substance, beaucoup plus soluble dans l'alcool et fondant à  $164^{\circ}$ . Le premier de ces produits est insoluble dans l'éther, très peu soluble dans le benzène et soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se précipite en aiguilles fondant par projection sur le bain de mercure, vers  $225^{\circ}$ . Ce

---

(1) Voir page 84.

dérivé a la composition d'une *monosemicarbazone de la benzoylcyclohexanone*

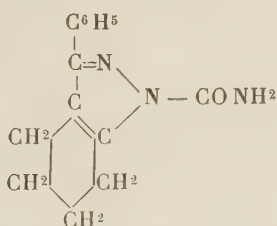


*Analyse.* — Substance = 0^g,1444; CO² = 0^g,3465; H²O = 0^g,0892;  
Azote : I. Substance = 0^g,0897; N = 12^{cm}³,8 à 20° sous 755^{mm},5.

II. Substance = 0^g,1282; N = 18^{cm}³,15 à 19° sous 756^{mm}.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁴ H ¹⁷ O ² N ³ .
C.....	64,9	65,3
H.....	6,6	6,8
N { I.....	16,6	16,2
II.....	16,2	»

Cette semicarbazone ne peut pas s'obtenir à l'état de pureté parfaite, car, par simple dissolution dans l'alcool, elle se transforme partiellement en le produit fondant à 164°. Ce dernier produit s'obtient quantitativement en chauffant quelques instants une solution de la semicarbazone dans l'acide acétique. Par cristallisation dans l'alcool, il se dépose en aiguilles, très peu solubles dans l'éther, plus solubles dans l'alcool et le benzène et répondant à la formule d'un *anhydride interne de la semicarbazone*.



*Analyse.* — Substance = 0^g,2023; CO² = 0^g,5176; H²O = 0^g,1166.  
Azote · Substance = 0^g,0931; N = 14^{cm³} à 22° sous 762^{mm}.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁴ H ¹⁵ O N ³ .
C .....	69,78	69,71
H .....	6,40	6,22
N .....	17,43	17,57

Ce carbamylpyrazol est facilement saponifié à l'ébullition par la potasse alcoolique à 10 pour 100 avec formation du pyrazol fondant à 133°. La saponification par les acides conduit très sensiblement au même résultat. Lorsqu'on fait bouillir le carbamylpyrazol avec de l'acide chlorhydrique concentré, le produit se dissout d'abord, puis on remarque un dégagement d'acide carbonique et presque en même temps il se précipite de fines aiguilles. Ces aiguilles sont composées par du chlorhydrate soluble du pyrazol. Elles donnent avec de l'acide picrique un picrate fondant à 181° et la potasse en régénère la base pyrazolique. Exposé à l'air pendant quelques temps, le chlorhydrate reprend sa forme insoluble.

*Action de la semicarbazide en solution acétique.* — Lorsqu'on chauffe une heure au bain-marie une solution acétique de benzoylcyclohexanone avec de la semicarbazide, on obtient, en versant le produit de réaction dans de l'eau, un précipité cristallisé. Celui-ci, essoré et traité par de l'éther bouillant, se scinde en un produit insoluble dans le dissolvant, fondant peu nettement au-dessus de 300°, et en un produit soluble, cristallisant en aiguilles ligneuses, fondant à 132°-133°, identiques au pyrazol de l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone. Le produit insoluble est de l'hydrazodicarbonamide.

*Analyse.* — Substance = 0^g,0646; N = 26^{cm³},5 à 22° sous 763^{mm}.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ² H ⁶ O ² N ⁴ .
N.....	47,7	47,5

La formation de bases pyrazoliques par l'action de la semicarbazide sur les  $\beta$ -dicétones est un fait très fréquent. Cependant, dans cette réaction, on n'a pas signalé la formation d'hydrazodicarbonamide et le pyrazol prend naissance par saponification de l'anhydride interne de la monosemicarbazone formée intermédiairement.

Dans le cas qui nous intéresse, cette explication serait difficile à admettre, car à 100°, au sein de l'acide acétique, le carbamylpyrazol- de l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone est parfaitement stable et sa saponification même, n'expliquerait pas la présence de l'hydrazodicarbonamide.

La scission préalable de la semicarbazide en hydrazo-carbonamide et hydrazine qui réagirait ensuite sur la dicétone n'est pas possible, car la semicarbazide, chauffée avec de l'acide acétique, ne donne par trace d'hydrazo-dicarbonamide.

Afin d'élucider cette réaction, nous avons fait varier les conditions de l'action de la semicarbazide sur le dérivé benzoylé.

En opérant à 0° en solution assez concentrée, on observe d'abord un dépôt de la semicarbazone de l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone. La solution, décantée de ces cristaux, laisse déposer après un repos assez long de l'hydrazo-dicarbonamide en poudre cristalline adhérente aux parois du récipient. Enfin, la solution acétique, diluée avec de l'eau, laisse précipiter un mélange de pyrazol fondant à 133° et de carbamylpyrazol fondant à 164°.

La première phase de la réaction est donc très certainement la formation de la monosemicarbazone.

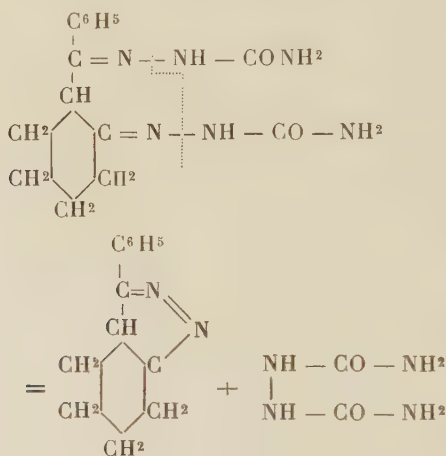
Dans une autre expérience faite en solution diluée et à la température ordinaire, nous avons obtenu un dépôt de petits cristaux compacts, fondant peu nettement vers 260° et qui présentaient une composition se rapprochant de celle d'une disemicarbazone.

*Analyse.* — Substance = 0^g,1527; CO² = 0^g,3285; H²O = 0^g,0893.

	Trouvé pour 100.	Théorie pour C ¹⁶ H ²⁰ N ⁶ .
C.....	58,4	57,0
H.....	6,35	6,3

En voulant purifier ce produit par cristallisation dans de l'alcool bouillant, nous l'avons intégralement scindé en pyrazol et hydrazodicarbonamide.

La seconde phase de la réaction est donc très probablement la formation d'une disemicarbazone qui, peu stable, se dédouble en pyrazol et hydrazodicarbonamide suivant l'équation



*Action des dérivés organomagnésiens  
sur l'α-benzoylcyclohexanone.*

L'α-benzoylcyclohexanone fondant à 92°, possédant la forme dicétonique, devrait réagir sur les dérivés organomagnésiens pour donner des alcools tertiaires ou des glycols bitertiaires. L'expérience nous a montré cependant qu'elle ne réagit pas, dans ces conditions, sous sa forme énolique. En effet, dans cette réaction, on régénère

intégralement la benzoylcyclohexanone sous sa forme énolique à côté du carbure correspondant au dérivé halogéné employé.

*Action du bromure de phénylmagnésium.* — Quand on ajoute une solution étherée de bromure de phénylmagnésium dans une solution éthéro-benzénique d' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone, on obtient une réaction très vive et il se dépose un magma cristallin incolore. En décomposant à part la solution étherée limpide surnageante et le magma cristallin, par de l'eau, on retire des deux opérations, uniquement de la benzoylcyclohexanone colorant le perchlorure de fer et qui se transforme peu à peu en sa forme cétonique.

*Action de l'iode d'éthylmagnésium.* — En opérant dans les mêmes conditions et en partant de 1^g,8 de dérivé benzoylé, nous avons recueilli 185^{cm}³ d'éthane et nous avons régénéré 1^g,6 de benzoylcyclohexanone fondant à 92°. Théoriquement nous devions obtenir 200^{cm}³ d'éthane.

## RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Dans la première Partie de ce travail, nous avons fait l'étude de quelques dicétones aromatiques 1.6 et 1.7 et nous avons obtenu les résultats suivants :

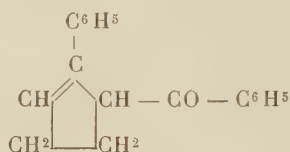
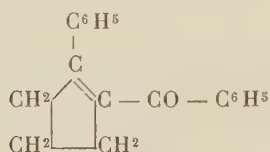
1° Le dibenzoyl-1.4-butane se laisse facilement réduire en donnant naissance à un glycol. Quels que soient les agents réducteurs employés, nous n'avons jamais observé dans cette réaction la formation de glycols à chaîne fermée (pinacones cycliques) analogues à ceux qu'on obtient par réduction du diacétyl-1.4-butane [Perkin et Kipping ⁽¹⁾],

---

(1) Soc., t. CLIX, 1891, p. 214.

du dibenzoyl-1.3-propane [Wislicemis et Kuhn ⁽¹⁾] et de quelques autres dicétones aromatiques.

2^o Le dibenzoyl-1.4-butane se cyclise sous l'action de l'amidure ou de l'alcoolate de sodium, avec départ de 1^{mol} d'eau, en formant une chaîne fermée en C⁵. Mais, alors que la cyclisation des diacidyl-1.4-butanés conduit à un produit unique, cyclopenténique, possédant la double liaison en position  $\Delta_1$  par rapport au groupe acidyle (Blaise et Koehler), la cyclisation du dibenzoyl-1.4-butane conduit à deux benzoyl-1.-phényl-2-cyclopentènes, possédant la double liaison respectivement en  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$ .



La constitution de ces deux molécules a été déterminée par l'étude de leurs produits d'oxydation et en utilisant les observations résultant d'un travail antérieur, relatif à l'action de l'amidure de sodium sur les alcoylacétophénonés et les benzophénonés (A. Haller et Bauer). Nous avons ainsi montré que le benzoyl-1-phényl-2- $\Delta_2$  cyclopentène possède dans sa molécule le groupement



car, traité par l'amidure de sodium, ce composé forme un dérivé sodé qui réagit avec l'iodure de méthyle, en donnant naissance à un dérivé méthylé.

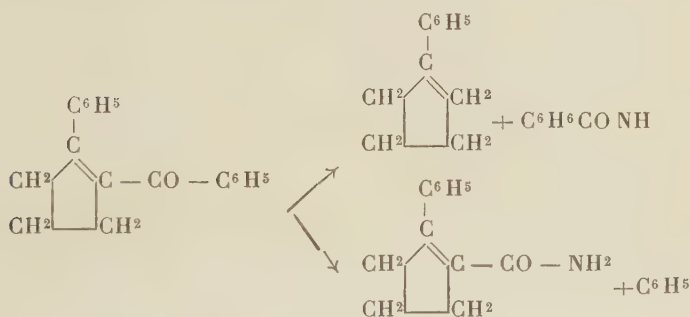
Ce dernier, soumis à nouveau à l'action de l'amidure

---

⁽¹⁾ *Ann. Lieb.*, t. CCCII, 1898, p. 221.

de sodium se dédouble, d'une part, en benzamide et en méthyl-1-phényl-2- $\Delta_2$ -cyclopentène, et, d'autre part, en amide de l'acide phényl-2-méthyl-1- $\Delta_2$ -cyclopentène-carbonique-1 et en benzène. Ce dédoublement est cependant un peu différent de celui qu'on observe dans les mêmes conditions avec les trialcylacétophénones. Dans ce dernier cas, la rupture se fait uniquement entre les groupements cétonique et phénylique.

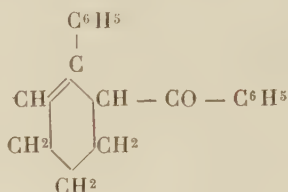
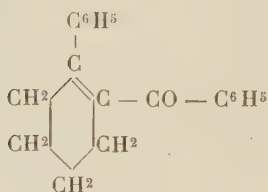
Le benzoyl-1-phényl-2- $\Delta_4$ -cyclopentène, deuxième isomère de cyclisation du dibenzoyl-1.4-butane, n'est plus susceptible de former un dérivé sodé en présence d'amidure de sodium, mais il se scinde dans ces conditions partiellement en amide benzoïque et en phényl- $\Delta_1$ -cyclopentène et, partiellement, en amide de l'acide phényl-1- $\Delta_1$ -cyclopentène-carbonique-2 et en benzène :



Cette réaction est intéressante par ce qu'elle constitue le premier exemple de cétone  $\alpha\beta$  non saturée se dédoublant sous l'action de l'amidure de sodium.

Dans l'étude de ces différents produits de scission, nous signalerons l'amide de l'acide phényl-1- $\Delta_1$ -cyclopentène-carbonique-2, qui, par saponification, donne naissance à deux acides phényl-1-cyclopentène-carbonique-2 isomères, ne différant que par la position de la double liaison.

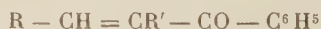
3° Le dibenzoyl-1.5-pentane subit, sous l'action de l'amidure de sodium, la même condensation que son homologue inférieur et se transforme en un mélange de deux benzoyl-1-phényl-2-cyclohexène possédant la liaison éthylénique respectivement en  $\Delta_1$  et en  $\Delta_2$ .



Ces deux composés se comportent vis-à-vis de l'amidure de sodium comme les dérivés cyclopenténiques dont il vient d'être question. Cependant le benzoyl-1-phényl-2- $\Delta_2$ -cyclohexène fournit un dérivé sodé plus difficilement que son analogue cyclopenténique.

Le benzoyl-1-phényl-2- $\Delta_1$ -cyclohexène se dédouble en partie en benzamide et au phényl- $\Delta_1$ -cyclohexène, et en partie en amide de l'acide phényl-1- $\Delta_1$ -cyclohexène-carbonique-1 et en benzène.

Ce second exemple de rupture de la chaîne carbonée dans une cétone  $\alpha\beta$  non saturée nous permet de prévoir que toutes les acétophénones  $\alpha\beta$  non saturées  $\alpha$  alcoylées du type



suivront la règle de scission des triacylacétophénones. Des expériences se poursuivent en vue de vérifier cette généralisation.

Nous avons terminé l'étude de ces composés en effectuant la synthèse du benzoyl-1-phényl-2- $\Delta_2$ -cyclohexène par la méthode Krapivin-Darzens. Dans ce but nous avons préparé synthétiquement le phényl- $\Delta_1$ -cyclohexène

et nous l'avons condensé, en présence de chlorure d'aluminium, avec du chlorure de benzoyle. Cette réaction, qui devait nous conduire au benzoyl-1-phényl-2- $\Delta_1$ -cyclohexène, nous a permis d'observer une migration de la double liaison de la position  $\Delta_1$  à la position  $\Delta_2$ . Cette migration s'explique facilement, si l'on admet une fixation du chlorure de benzoyle sur la liaison éthylénique et une perte d'hydracide entre le chlore et l'atome d'hydrogène fixé sur le carbone en position 2.

Dans la seconde Partie, nous avons étudié les  $\alpha$ -benzoylcyclohexanone et -pentanone, qu'on obtient par cyclisation des acides  $\delta$ -benzoylvalérique et  $\epsilon$ -benzoylcaproïque.

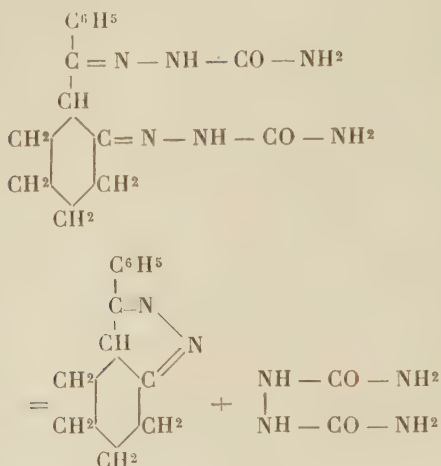
L' $\alpha$ -benzoylcyclopentanone est un produit jaune qui existe sous la forme énolique et qui cependant se combine à la semicarbazide en formant une disemicarbazone.

L' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone, par contre, est incolore et possède la forme dicétonique. Nous avons également préparé ce dérivé benzoylé en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur la cyclohexanone sodée.

Cette dicétone se combine aux réactifs habituels de la fonction cétone sous sa forme énolique. Ce même fait a déjà été observé dans le groupe des acidylocyclohexanones par MM. Blaise et Köhler. Dans l'action de l'hydroxylamine, de la phénylhydrazine et, dans certaines conditions, de la semicarbazide, l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone donne naissance à une monoxime, à une monophénylhydrazone et à une monosemicarbazone. Tous ces composés sont peu stables et se déshydratent très facilement avec formation de dérivés isoxazoliques ou pyrazoliques.

L'action de la semicarbazide est cependant plus complexe. Dans des conditions bien déterminées, il semble se former une disemicarbazone peu stable, qui se dédouble sous l'action des dissolvants en dérivé pyrazolique et en

## hydrazodicarbonamide



Ce même dérivé s'obtient également dans l'action de la semicarbazide (en solution acétique et à chaud) et de l'hydrazine sur l' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone, ainsi que par saponification de l'anhydride interne de la monosemi-carbazone (carbamylpyrazol),

Il jouit de propriétés très particulières : Il réagit, en effet, sous sa forme basique et donne naissance à deux chlorhydrates, l'un soluble dans l'eau, l'autre insoluble, qui se transposent facilement l'un dans l'autre.

L'existence de la forme isopyrazolique dans le dérivé cristallisé et dans le chlorure insoluble est assez probable. Signalons encore que l'acide chloroplatinique se combine à 4^{mol} de la base pyrazolique.

L' $\alpha$ -benzoylcyclohexanone peut facilement être transformée en sa forme énolique par l'action des alcalis ou, mieux, par simple dissolution dans la diéthylamine ou la pipéridine. Cependant, dès que l'énol, huileux et jaune, est mis en liberté, il se transpose à nouveau en la forme dicétonique.

Les dérivés de la forme énolique sont cependant stables et faciles à préparer. Nous avons ainsi obtenu les éthers benzoïques et acétiques dont nous avons fixé la constitution par la méthode d'alcoolyse de M. Haller.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 3 décembre 1913.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

*Vu et permis d'imprimer :*

Paris, le 3 décembre 1913.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.





---

---

## SECONDE THÈSE.

---

### PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

---

La réfraction moléculaire.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 3 décembre 1913.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,  
PAUL APPELL.

*Vu et permis d'imprimer :*

Paris, le 3 décembre 1913.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,  
L. LIARD.





---

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS

53475      Quai des Grands-Augustins, 55.

---